

NMR-Experimente zur elektronischen Struktur der Si(111)-(7×7)-Oberfläche

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Physik
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von
Richard Schillinger
aus Mannheim

Marburg/Lahn 2003

Vom Fachbereich Physik der Philipps Universität Marburg als Dissertation
am 11.11.03 angenommen.

Erstgutachter Prof. Dr. D. Fick

Zweitgutachter Prof. Dr. G. Weiser

Tag der mündlichen Prüfung: 5.12.2003

Kurzfassung

Obwohl die Si(111)-(7×7)-Oberfläche eine der am intensivsten untersuchten Halbleiteroberflächen ist, ist die Zustandsdichte am Fermi-niveau noch immer Gegenstand der Diskussion.

In der vorliegenden Arbeit wurde die elektronische Struktur der Si(111)-(7×7)-Oberfläche mittels β -NMR mit ^8Li als extrem verdünnter Sonde untersucht.

Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate läßt sich die Zustandsdichte am Fermi-niveau bestimmen. Zur Verbesserung der Energieauflösung wurde die Kühlung der Oberfläche von flüssigem Stickstoff auf flüssiges Helium umgestellt. Die Anpassung der Daten an eine Modell-Zustandsdichte ergab ein nur 5 meV breites Band an der Fermi-energie. Dieses Band wird von Vielteilcheneffekten hervorgerufen. Seine geringe Breite ist ein Indiz dafür, daß die Si(111)-(7×7)-Oberfläche kurz vor einem Hubbard-Metall-Isolator-Übergang steht, der von Elektronenkorrelationen getrieben wird. Für die Si(111)-(7×7)-Oberfläche ist das die erste Beobachtung dieses Übergangs.

Aus der schwachen Abhängigkeit der Relaxationsrate vom äußeren Magnetfeld zusammen mit der Konstanz der Relaxationsrate zwischen 48 K und 400 K wurde für die Aktivierungsenergie der Diffusion von ^8Li , bei Bedeckungen von etwa 1×10^{-3} ML, auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche eine untere Grenze von 0,5 eV gefunden.

In β -NMR-Resonanzabsorptionsexperimenten wurden für positive und negative Ausgangspolarisation den ^8Li -Ensembles leicht verschobene Absorptionslinien beobachtet. Aus der Verschiebung ließ sich das Vorzeichen des elektrischen Feldgradienten (EFG) von ^8Li adsorbiert auf Si(111)-(7×7) bestimmen. Der EFG ist positiv. Aufgrund der Breite der Linien von 12 MHz ist der tatsächliche Betrag größer, als der aus der Verschiebung errechnete, $V_{zz} > 2,44 \cdot 10^{15} \text{V/cm}^2$

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Die Technik des ^8Li-Experiments	9
2.1	^8Li -Erzeugung und Polarisierung	10
2.2	Polarisationsnachweis	13
2.3	Ultra-Hochvakuum-Kammer	15
3	Theoretische Grundlagen	18
3.1	Kernspinpolarisation	18
3.2	Wechselwirkungen, Relaxation	18
3.2.1	Statische Felder	19
3.2.2	Fluktuierende Felder	20
	Elektronische Relaxation	21
	Relaxation durch Diffusion	23
4	Die Si(111)(7×7)-Oberfläche	25
4.1	Die Eigenschaften der Si(111)(7×7)-Oberfläche	25
4.2	Präparation	28
5	Kernspinrelaxationsmessungen zur elektronischen Struktur der Si(111)-(7×7)-Oberfläche	30
5.1	Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate	30
5.2	Modelle für Relaxationsmechanismen	30
5.2.1	Relaxation durch Leitungselektronen	31
5.2.2	Korrelierte Elektronen – Schmale Zustände	34
5.3	Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate	43
6	Der elektrische Feldgradient auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen	45
6.1	Messung	45
6.2	Berechnung des EFG	47
6.3	Zusammenfassung	51
A	Temperaturkalibration	53

B	Kernspinrelaxationsmessungen auf Siliziumoxid und in Wasser	54
B.1	Siliziumoxyd	54
B.2	Wasser	55
C	Tabellarische Auflistung der Messergebnisse	56
D	Veröffentlichungsliste	60

Abbildungsverzeichnis

2.1	Die Beschleunigerhalle des Max-Planck-Instituts	9
2.2	Schematische Darstellung der Erzeugung polarisierten ^8Li	11
2.3	Ein Ausschnitt aus dem Niveauschema von ^8Li und das Breit-Rabi-Diagramm für den $^2S_{1/2}$ Zustand. Durch optisches Pumpen werden wahlweise die Zustände $ F, m_F\rangle = \frac{5}{2}, \pm\frac{5}{2}\rangle$ verstärkt besetzt.	12
2.4	Effektspektrum	14
3.1	Aufspaltung der ^8Li Kernspinniveaus	19
4.1	Si(111)(1×1)	26
4.2	Si(111)(7×7)	27
4.3	LEED Bild der Si(111)(7×7)-Oberfläche	29
5.1	Die ^8Li -Relaxationsrate auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche als Funktion der Temperatur (B=0,8 T).	31
5.2	Bänder und Zustände im Halbleiter	32
5.3	Ferminiveau und Ladungsträgerdichte	33
5.4	Relaxationsrate im Halbleitermodell	35
5.5	Modell der Zustandsdichte	36
5.6	Relaxationsrate nach dem Modell für verschiedene Parameter	38
5.7	Anpassung des Modells nach Abb. 5.5 an die Relaxationsrate von ^8Li auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche bei B=0,8 T (Abb. 5.1).	39
5.8	Zustandsdichte für die Si(111)-(7×7)	41
5.9	Ein einfaches Bild zum Ursprung der Resonanz in der Zustandsdichte an E_F	42
5.10	Metall-Isolator-Übergang	43
5.11	Relaxationsrate als Funktion des äußeren Magnetfeldes	44
6.1	Blockdiagramm der Hochfrequenzschaltung	46
6.2	Modulationsbreite	47
6.3	β -NMR-Spektren	48
6.4	Der EFG spiegelt die Ladungsverteilung in der Umgebung der Sonde wieder.	49
A.1	Temperaturkalibration Temperatur Mo-Platte gegen Temperatur Si	53

B.1	Relaxationsraten aufgenommen auf einem Kristall, der noch mit thermischem Oxid bedeckt war.	54
-----	---	----

Abkürzungen

AES	Auger-Elektronenspektroskopie
CITS	Current imaging tunneling spectroscopy; orts aufgelöste Tunnelspektroskopie
DAS	Dimer-adatom-stacking-fault; Strukturmodell der Si(111)-(7×7)
db	dangling bond; nicht abgesättigte Bindung
NMR	Kernspinresonanz
DOS	Zustandsdichte
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
EFG	elektrischer Feldgradient
HF	Hochfrequenz; oder als Index hyperfein
IPES	inverse Photoelektronenspektroskopie
LDA	Local Density Approximation; Dichtefunktionaltheorie
LDOS	lokale Zustandsdichte
LEED	Low energy electron spectroscopy
ML	Monolage
NMR	Kernspinresonanz
PES	Photoelektronenspektroskopie
STM	Scanning tunneling spectroscopy
TDS	thermische Desorptionsspektroskopie
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum (10^{-9} mbar)

Kapitel 1

Einleitung

Silizium ist eines der technologisch bedeutsamsten Materialien der heutigen Zeit. Es ist die Basis der allgegenwärtigen Mikroelektronik, das wirtschaftlich relevanteste Substrat in der Photovoltaik und es hat einen festen Platz in der aufstrebenden Mikrosystemtechnik. Die unvermindert fortschreitende Miniaturisierung der auf die Siliziumoberfläche aufgebrachten Schaltungen und Strukturen erfordert ein zunehmend detailliertes Verständnis, besonders der Oberflächeneigenschaften von Silizium. Die Bedingungen zur Bildung metallischer Schichten auf und von Kontakten zu Halbleitern sind eng mit der elektronischen Struktur des Substrats verknüpft.

Wenn auch technisch weniger relevant, ist unter den Halbleiteroberflächen die Si(111)-(7×7) die bis heute meist untersuchte Oberfläche [HUPALO et al. 2003] und [SUTTER et al. 2003]. Sie ist die thermodynamisch stabile Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche. Nach ihrer Entdeckung durch [SCHLIER und FARNSWORTH 1959] dauerte es noch 26 Jahre bis ein allgemein akzeptiertes Strukturmodell (das DAS-Modell, *dimer-atom-stacking fault*) entwickelt werden konnte [TAKAYANAGI et al. 1985]. Trotz intensiver experimenteller [DEMUTH et al. 1983, PERSSON und DEMUTH 1984], [TROMP et al. 1986, HAMERS et al. 1986, LOSIO et al. 2000, UHRBERG et al. 1998] und theoretischer Bemühungen [QIAN und CHADI 1987, BROMMER et al. 1994], [FLORES et al. 1999, ORTEGA et al. 1998] ist die elektronische Struktur der Si(111)-(7×7)-Oberfläche immer noch Gegenstand der Diskussion.

Erst in den letzten Jahren gelang, sowohl durch verbesserte Berechnungsmethoden unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten der Elektronen an der Oberfläche als auch durch Steigerungen in der zur Verfügung stehenden Rechenleistung, die detaillierte Beschreibung der Zustandsdichte der Si(111)-(7×7)-Oberfläche am Fermi-niveau [ORTEGA et al. 1998]. Vielteilcheneffekte spielen in einer Reihe von Systemen eine entscheidende Rolle, unter den zur Zeit interessantesten sind Hochtemperatursupraleiter, Quantenpunkte [KIM et al. 2002], Kohlenstoffnanoröhren [NYGÅ et al. 2000] und allgemein Gittersysteme mit starken Korrelationen. Aufbauend auf Arbeiten von [ANDERSON 1961, KONDO 1964] und [HUBBARD 1964] zu lokalen magnetischen Momenten in Festkörpern wurden Methoden und Modelle entwickelt [MAHAN 1996, HEWSON 1993], um diese Korrelationseffekte in Festkörpern und auf Oberflächen zu beschreiben.

Kernspinresonanz-Methoden (NMR¹) sind sehr empfindliche Werkzeuge zur Untersuchung von kondensierter Materie und von Gasen. Mit ihnen läßt sich die physikalische und chemische [eigentlich: elektronische] Umgebung von Sondenatomen und -molekülen untersuchen. Selbst dynamische Prozesse, wie zum Beispiel Diffusion, sind der NMR zugänglich. Diese Vielseitigkeit macht die NMR überaus erfolgreich in Chemie, Materialwissenschaften und in der Medizin, wo sie vornehmlich zur Bildgebung eingesetzt wird.

Die Anwendung konventioneller NMR Techniken in der Oberflächenphysik scheitert daran, daß man aufgrund der Boltzmannverteilung durch die Ungleichbesetzung der magnetischen Unterzustände der Kernspins der Sondenatome eine thermische Polarisierung der Sondenkernspins von nur etwa 10^{-5} erreicht. Mit induktiver Detektion der Polarisierung in einer Spule werden dann mindestens 10^{18} äquivalente Sondenkerne benötigt, um ein verwertbares Signal zu erhalten. Auf einem Quadrat-zentimeter einer Einkristalloberfläche, zum Beispiel Si(111), gibt es aber nur etwa 2×10^{15} Adsorptionsplätze. Die Methode der β -NMR mit radioaktivem ^8Li als Sonde erlaubt, verglichen mit der konventionellen Methode, eine Steigerung der Empfindlichkeit um etwa einen Faktor 10^{12} . Das gelingt, da durch optisches Pumpen die Sondenatome fast vollständig kernspinpolarisiert sind und der Nachweis der Polarisierung des Sondenensembles durch die Beobachtung der Asymmetrie im β -Zerfall von ^8Li rauschfrei gestaltet werden kann.

Bei der Anwendung von Sondentechniken muß man sich des Einflusses der Sonde auf das zu untersuchende System bewußt sein, besonders, wenn es sich um eine so reaktive Sonde wie Lithium handelt. Die Adsorption von Lithium auf Metall- und Halbleiteroberflächen ist mit der zumindest teilweisen Abgabe des $2s$ -Elektrons an das elektronische System des Substrats verbunden [ECKHARDT et al. 1996] [KO und CHANG 1997, WATANABE et al. 1999]. Dieser Elektronenaustausch kann nur am Fermi-niveau erfolgen, da nur hier freie Zustände zur Aufnahme von Elektronen mit der niedrigsten Energie vorhanden sind. Die Bindung des Lithiums zu den Siliziumoberflächenatomen führt lokal zu einer Veränderung in der elektronischen Umgebung des Substrats gegenüber dem sauberen Substrat. Der elektrische Feldgradient auf einer Oberfläche ist eine lokale Größe, die von dieser Veränderung betroffen ist. Während β -NMR-Messungen sammelt sich eine Menge Lithium aus dem Sondenstrahl auf der Oberfläche an, die etwa der Bedeckung von 10^{-3} Monolagen entspricht. Bei dieser Bedeckung sitzt jedoch im Mittel nur in jeder zwanzigsten 7×7 -Einheitszelle ein Lithiumatom. Die extreme Verdünnung der Sonden auf der Oberfläche rechtfertigt die Annahme, daß globale Eigenschaften wie die Zustandsdichte nur unmerklich durch die Anwesenheit der Sonden verändert werden [ECKHARDT et al. 1996].

Spinfluktuationen der Bindungselektronen führen zu Umbesetzungen in den magnetischen Unterzuständen der ^8Li -Sondenkerne. Das zu Anfang kernspinpolarisierte ^8Li -Ensemble relaxiert. Die Relaxationsrate ist mit der Zustandsdichte am Fermi-niveau verknüpft, da nur hier Anfangs- und Endzustände für die fluktuierenden Elektronenspins in der Energie ausreichend dicht beieinander liegen. Die

¹auf Seite 5 findet sich eine Liste mit den in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen

Auflösung für die Zustandsdichte wird durch die Aufweichung der Fermikante bestimmt und ist von der Größenordnung $k_B T$ (k_B : Boltzmannkonstante). Besonders die Photoemissionsspektroskopie (PES) als wichtiges Werkzeug zur Aufklärung der elektronischen Struktur an Oberflächen ist in ihrer Energieauflösung am Fermi-niveau durch Aufladungseffekte an Halbleiteroberflächen bei tiefen Temperaturen beschränkt [ALONSO et al. 1990]. Da die NMR eine sehr lokale Methode ist, wird sie nicht durch globale Aufladungseffekte beeinflusst. So kann die Oberflächen- β -NMR durch Messung der Relaxationsrate einen substantiellen Beitrag zur Aufklärung der elektronischen Struktur dicht an der Fermienergie leisten.

In dieser Arbeit wurde die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate von ^8Li adsorbiert auf Si(111)-(7 \times 7) zur Bestimmung der elektronischen Struktur gemessen. Die Umstellung der Kühlung von flüssigem Stickstoff auf flüssiges Helium verdoppelte die Auflösung der Messung der Zustandsdichte am Fermi-niveau im Vergleich zu vorhergehenden Arbeiten [WEINDEL 2000]. Aus Messungen der Relaxationsrate am gleichen System in Abhängigkeit des Magnetfelds wird die Aktivierungsenergie der Diffusion abgeschätzt. Außerdem wurden Resonanzabsorptions- β -NMR-Experimente durchgeführt, um die lokale Größe des elektrischen Feldgradienten (EFG) am adsorbierten ^8Li auf der Si(111)-(7 \times 7) bei tiefen Temperaturen zu bestimmen. Aus diesen Messungen konnte das Vorzeichen des EFG, welches Informationen zur Adsorptionsgeometrie enthält, und eine untere Schranke für den Betrag des EFG gewonnen werden.

Kapitel 2

Die Technik des ^8Li -Experiments

Zur Erzeugung des kernspinpolarisierten radioaktiven ^8Li ist eine komplexe Apparatur notwendig, die im folgenden in ihren Grundzügen beschrieben werden soll.

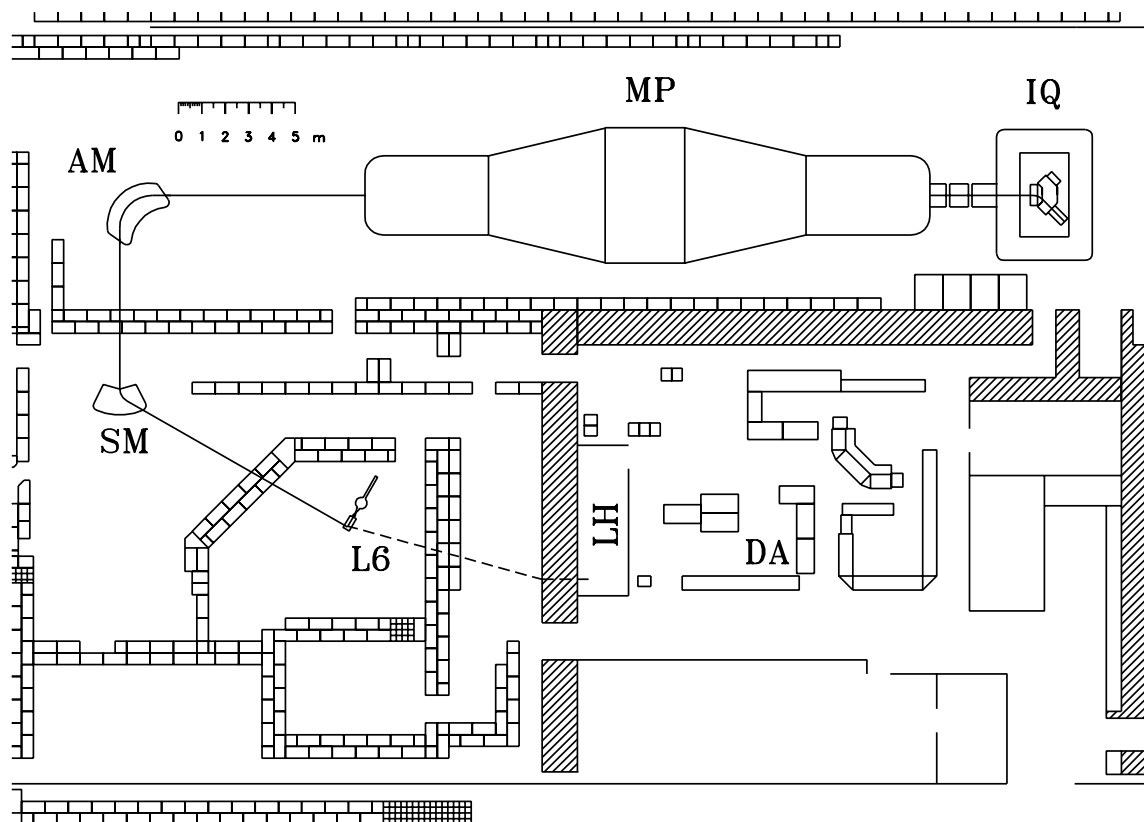


Abbildung 2.1: Die Beschleunigerhalle des Max-Planck-Instituts für Kernphysik in Heidelberg mit dem Beschleuniger (MP), den Ablenkmagneten (AM, SM) und dem Experimentierplatz L6, wo sich das Experiment befand. Der Laser für das optische Pumpen befand sich in der Laserhütte (LH), die Steuerung und die Datenaufnahme in der Kontrollhalle (DA).

^8Li zerfällt mit einer Halbwertszeit von 0,84 s [SALE et al. 1990] durch β -Zerfall

schlußendlich in zwei α -Teilchen, Gl.(2.1). Aufgrund der kurzen Halbwertszeit ist es notwendig, das ^8Li während der Experimente zu erzeugen. Abb. 2.1 zeigt die Beschleunigerhalle des Max-Planck-Instituts für Kernphysik in Heidelberg, an dem die Experimente dieser Arbeit ausgeführt wurden, mit dem Tandem-van-de-Graaf Beschleuniger (MP), den Ablenkmagneten (AM, SM) und dem Experimentierplatz L6, wo sich das Experiment befand. Der Laser für das optische Pumpen befand sich in der Laserhütte (LH), die Steuerung und die Datenaufnahme in der Kontrollhalle (DA). In Abb. 2.2 ist der Aufbau in L6 im Schema zu sehen. Eine detaillierte Beschreibung der Anlage und der Technik findet sich bei [KIRCHNER 1999, JÄNSCH et al. 2001, KÜHLERT 2003, WIDDRA et al. 1995].

2.1 ^8Li -Erzeugung und Polarisation

Vom Tandem-van-de-Graaf Beschleuniger des MPI für Kernphysik wurde ein $^7\text{Li}^{3+}$ Strahl mit 24 MeV in den Experimentierplatz L6 geschossen. Der auf wenige Millimeter Durchmesser fokussierte Strahl traf in der Quellenkammer zuerst auf ein Deuteriumgastarget (Abb. 2.2 unten). Das Gas befand sich bei einem Druck von 5 bar in einer Bohrung mit 5 mm Durchmesser in einem Kupferblock, die auf beiden Seiten mit einer 4 μm dünnen Havarfolie verschlossen war. Der Block wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um die Dichte des Gases und damit den Reaktionsrate weiter zu erhöhen. Im Gas fand die Kernreaktion $d(^7\text{Li}, ^8\text{Li})n$ mit einer Ausbeute von ca. 10^{-4} erzeugten ^8Li Kernen pro ^7Li Ion im Strahl statt. Durch die große Schwerpunktsenergie in dieser Reaktion in inverser Kinematik verließ das Lithium das Target mit einer Restenergie von ca. 10 MeV.

Um die noch sehr schnellen Lithiumionen abzubremesen und sie zu neutralisieren wurden sie in die seitliche Öffnung eines Graphitröhrchens, den Thermalisierer, geschossen, dessen Röhrchenachse in Richtung der zu untersuchenden Oberfläche wies. Der Thermalisierer war auf der der Oberfläche abgewandten Seite mit einem Graphitstopfen verschlossen. Die Eintrittsöffnung des durch Stromdurchgang auf 1800 ° C geheizten Röhrchens war mit einer dünnen Tantalfolie verschlossen, damit das Lithium nicht wieder durch diese Öffnung entweichen konnte. Im Graphit diffundierte ein Teil der in die Wandung implantierten Lithiumatome zur Innenwand und desorbierte von dort als neutrale Atome, da die Ionisierungsenergie von Lithium größer ist als die Austrittsarbeit von Kohlenstoff. Wiederholte Adsorption und Desorption von den Innenwänden und dem Stopfen formte einen Atomstrahl aus ^7Li und ^8Li in Richtung der zu untersuchenden Oberfläche [JÄNSCH et al. 2001]. Die Implantation des Lithiums in die Wandung des Thermalisierers und die vielen Adsorptions- und Desorptionsschritte bis das Li den Thermalisierer wieder verläßt, führen zu einer endlichen Verweildauer des Li im Thermalisierer. Dies bedingt einen verzögerten Anstieg und Abfall der Atomstrahlintensität zu Beginn beziehungsweise nach Ende der ^8Li -Produktion.

Das ^8Li wurde durch optisches Pumpen kernspinpolarisiert. Je nach Vorzeichen der Polarisation sollen alle ^8Li -Atome in den Kernspinzustand $|I = 2; m_I = \pm 2\rangle$ im $^2S_{1/2}$ -Atomzustand gebracht werden. Der Gesamtpinzustand des ^8Li läßt sich

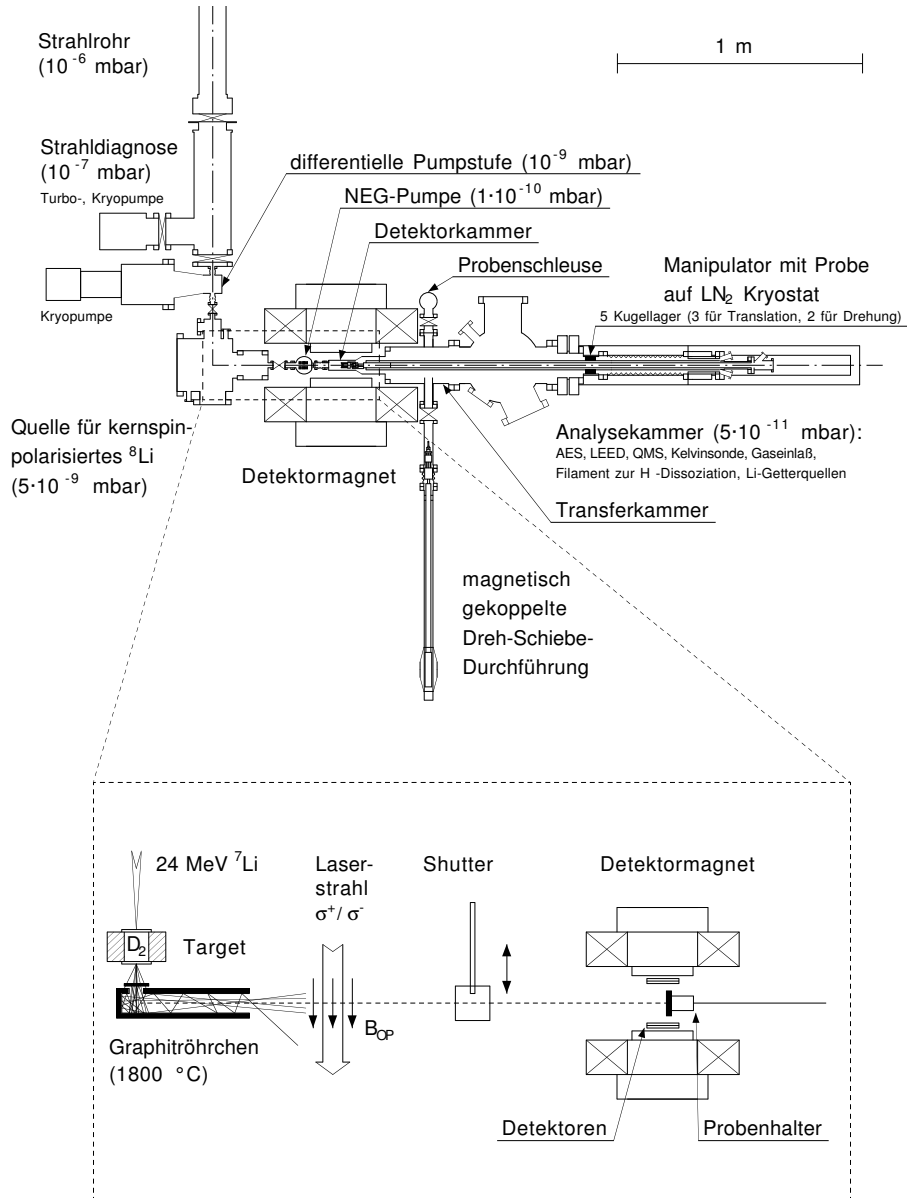


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des ^8Li -Experiments. Von links oben kommt der $^7\text{Li}^{3+}$ Strahl vom MP-Beschleuniger des MPI für Kernphysik. In der Quelle wird kernspinpolarisiertes ^8Li erzeugt. β -NMR-Messungen fanden in der Detektorkammer im Detektormagneten statt, an diese schließt sich an die Probenschleuse an, die in die Analysenkammer mit AES, LEED, QMS, Kelvinsonde, Gaseinlaß und Li-Getterquellen übergeht (siehe Text). Im unteren Teil ist die Erzeugung kernspinpolarisierten ^8Li und ihr Nachweis dargestellt.

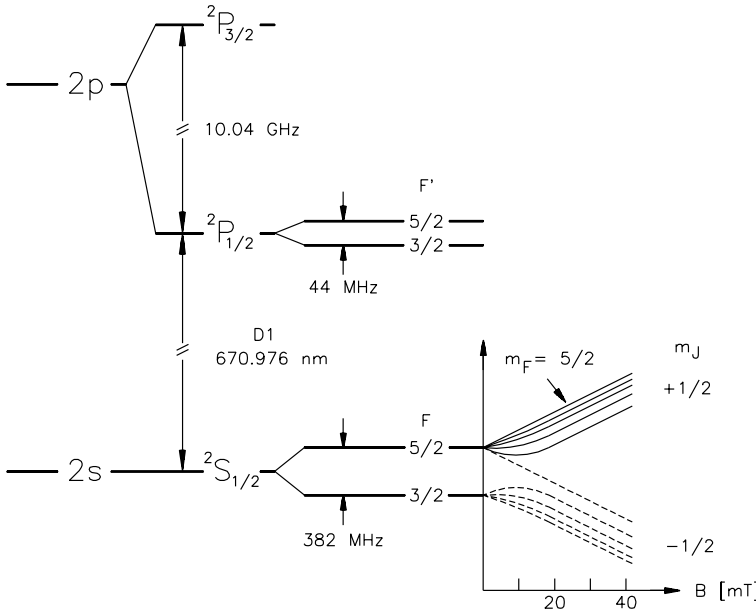


Abbildung 2.3: Ein Ausschnitt aus dem Niveauschema von ^8Li und das Breit-Rabi-Diagramm für den $^2S_{1/2}$ Zustand. Durch optisches Pumpen werden wahlweise die Zustände $|F, m_F\rangle = |\frac{5}{2}, \pm\frac{5}{2}\rangle$ verstärkt besetzt.

als Produktzustand aus Kernspin und Hüllenspin schreiben: $|I = 2; m_I\rangle \times |J = 1/2; m_J = \pm 1/2\rangle = |F = 5/2; m_F\rangle$. Viele Zyklen von Absorption von zum Beispiel positiv polarisierten Photonen ($\Delta m_F = +1$) und spontaner Emission ($\Delta m_F = \pm 1, 0$) führen schließlich zu einer verstärkten Besetzung des $|\frac{5}{2}, +\frac{5}{2}\rangle$ Zustands in $^2S_{1/2}$. Hierzu kreuzte der Strahl eines auf die ^8Li -D₁-Linie stabilisierten Farstofflasers in einem schwachen Magnetfeld (1,5 mT) den ^8Li -Atomstrahl aus dem Thermalisierer. Laserstrahl und Magnetfeld waren kollinear zueinander und standen senkrecht auf dem Atomstrahl. Zwischen positiver ($m_F = +\frac{5}{2}$) und negativer Polarisation ($m_F = -\frac{5}{2}$) konnte durch Umkehr der zirkularen Polarisation des Laserstrahls mittels eines drehbaren $\lambda/4$ -Plättchens umgeschaltet werden. Abb. 2.3 zeigt den entsprechenden Ausschnitt aus dem ^8Li -Termschema mit dem Breit-Rabi-Diagramm des $^2S_{1/2}$ Atomzustands. Um die durch die Hyperfeinwechselwirkung aufgespaltenen Zustände in $^2S_{1/2}$ zum Gesamtspin $F = \frac{5}{2}$ und $F = \frac{3}{2}$ zu erreichen, wurden dem Laserlicht mit einem elektrooptischen Modulator noch Seitenbänder im Abstand von 382 MHz aufmoduliert.

Messungen der Strahlpolarisation in einer Vorgängerapparatur mit einem Stern-Gerlach-Sextupolmagneten ergaben Werte von 0,8 bis 0,9 [PREYSS 1994]. In Relaxationsexperimenten wurden gewöhnlich 30% Polarisation gemessen. Es gibt Hinweise darauf, daß durch sehr schnelle Prozesse vor Beginn der eigentlichen Messung (s.u. 15) ein Teil der Polarisation verlorengeht [WEINDEL 2000, WINNEFELD 2000].

2.2 Polarisationsnachweis

Zu β -NMR Messungen befand sich die Probe in der sogenannten Detektorkammer, die in den NMR-Magneten hineinreichte (Abb. 2.2). Der Magnet erzeugte am Ort der Probe ein Feld senkrecht zur Oberflächennormalen von maximal 0,9 T mit einer räumlichen Homogenität von besser als 5×10^{-5} . Die an einem festen Ort gemessenen zeitlichen Schwankungen während einiger Stunden waren nicht größer als $\pm 2 \times 10^{-5}$ [DELLEMAN 1998]. Da zu jeder Einzelmessung von 12 Minuten Dauer der Magnet neu eingeschaltet und eingeregelt wird, ist dieser Wert eine sehr großzügige Abschätzung der Schwankungen während einer Einzelmessung. Für die zeitliche Stabilität des Feldes des elektrisch erregten Dipolmagneten (Bruker B-E 25) sorgte ein Regelkreis, bestehend aus dem eigentlichen Magneten, dem Netzteil (Bruker B-NM 200/60R), dem Steuergerät (Bruker BH 15) und einer Hall-Sonde. Die Hall-Sonde war vor einem Polschuh montiert.

Das äußere Magnetfeld zeichnet eine Richtung aus. Der allgemeinen Konvention folgend bezeichnet P_z die Komponente der Polarisation entlang dem Magnetfeld. Die Polarisation der ^8Li -Kerne wurde in unserem Experiment durch die Asymmetrie im β -Zerfall



nachgewiesen. Ein Zerfallselektron wird mit der Wahrscheinlichkeit

$$W(\theta) = 1 + \frac{v}{c} A P_z \cos(\theta) \quad (2.3)$$

unter dem Winkel θ zur Polarisationsrichtung (P_z) ausgesandt. Der Asymmetriefaktor A ist gleich $-1/3$ [DE GROOT et al. 1965]. Auf dem Weg zu den Zählern mußten die Elektronen noch metallene Fenster (150 μm dick) in der Vakuumkammer passieren. Dies gelingt nur schnellen Elektronen, für die v/c etwa eins ist.

Die Zerfallselektronen wurden von zwei außerhalb des Ultrahochvakuums (UHV) vor den Polschuhen des Magneten angebrachten Zählern nachgewiesen. Die Zähler waren als Szintillatorteleskope ausgeführt, deren Photomultiplier in ausreichendem Abstand vom Magneten platziert waren, um einen Einfluß des Magnetfeldes auf sie zu minimieren. Auf beiden Seiten der Detektorkammer waren jeweils zwei Teleskope angebracht, die in Koinzidenz betrieben wurden, um den Untergrund zu reduzieren (Details in [DELLEMAN 1998]). Die Wände der Detektorkammer waren vor den Zählern zu Fenstern verdünnt, um den Elektronen Durchgang zu gewähren. Aus den Zählraten parallel ($N(0)$) und antiparallel ($N(180)$) zum B-Feld läßt sich der Effekt

$$\epsilon = \frac{N(0) - N(180)}{N(0) + N(180)} = -\frac{1}{3} P_z \quad (2.4)$$

berechnen, nach der Wahrscheinlichkeitsverteilung Gl. (2.3) ist er proportional der Polarisation P_z . In erster Ordnung können unvermeidbare apparative Asymmetrien

durch bilden des sogenannten Supereffekts [HANNA 1966]

$$\epsilon = \frac{1+r}{1-r} \quad r = \sqrt{\frac{N^+(0)N^-(180)}{N^-(0)N^+(180)}} \quad (2.5)$$

eliminiert werden. Zu seiner Berechnung werden die vier Zählraten, die sich aus den zwei Zählern (0,180) und den beiden Polarisierungen (+, -) ergeben, herangezogen.

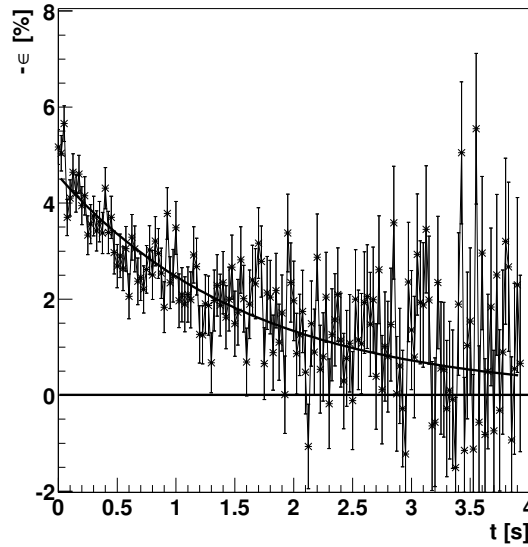


Abbildung 2.4: Das Zeitspektrum des Supereffekts mit angepaßter exponentieller Relaxation $\epsilon(t) = P_z(0)e^{-t/T_1} = P_z(0)e^{-\alpha t}$. Das Spektrum gehört zum 450 K Datenpunkt in Abb. 5.1 ($\alpha = (0,614 \pm 0.04)1/s$). Während der Messungen wurde die Polarisationserzeugung anhand des sogenannten integrierten Effekts $\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{t_m} \epsilon dt}{t_m}$ überwacht.

Bei der Kernreaktion zur Produktion von ^8Li wurden in großem Maß Neutronen frei. Diese Neutronen induzierten wiederum Kernreaktionen, in deren Verlauf energiereiche (Sekundär)Elektronen erzeugt wurden. In den Szintillatorteleskopen verursachten diese Elektronen koinzidente Ereignisse, die nichts mit dem β -Zerfall des ^8Li zu tun hatten. So entstand ein Untergrund in den Koinzidenzzählraten während der Produktion von ^8Li , der etwa so groß wie der Anteil der β -Elektronen war. Um die oben erwähnten Effekte zu bestimmen wurde daher die ^8Li -Produktion zeitlich von der Messung der Asymmetrie getrennt. Der Lithiumionenstrahl konnte mit einem elektrostatischen *Chopper*¹ gegen die Wand des Strahlrohrs außerhalb des Experimentierplatzes gelenkt werden, die Produktion von ^8Li war dann gestoppt und der

¹Wo möglich sollen in dieser Arbeit deutsche Begriffe verwendet werden, das ist aber nicht immer möglich, ohne den Lesefluß stocken zu lassen. Ebenso ist die Sprache der Physik mit feststehenden englischen Fachausdrücken gespickt. Ihre Verwendung soll in dieser Arbeit auf ein Mindestmaß begrenzt bleiben.

Untergrund innerhalb von 50 ms verschwunden. Ein mechanischer *Shutter* zwischen Thermalisierer und Oberfläche unterbrach den Atomstrahl nach Bedarf.

Ein Zyklus zur Messung der Asymmetrie teilt sich in drei Phasen auf (der Zeitnullpunkt ist an den Beginn der Meßphase gesetzt, negative Zeiten beschreiben Ereignisse davor):

- -1,5 ... -0,5 s: Der Chopper läßt den Lithiumstrahl auf das Target treffen. Li erreicht den Thermalisierer und füllt diesen. Der Shutter ist geschlossen, da die Atomstrahlintensität noch mit der Füllung steigt.
- -0,5 ... 0 s: In der sogenannten „Aktivierungsphase“ hat die Füllung des Thermalisierers mit Li ihren Sättigungswert erreicht. Der Chopper ist weiter offen. Der Shutter gibt aber jetzt den Atomstrahl auf die Probenoberfläche frei. Die Oberfläche wird mit konstanter Intensität mit Sonden belegt. Die 0,5 s Dauer der Aktivierungsphase sind ein Kompromiß zwischen möglichst großer Belegung und Abnahme der Polarisierung der Sonden durch Wechselwirkungen mit der Oberfläche vor der eigentlichen Messung.
- 0 ... 4 s: Die „Meßphase“. Der Ionenstrahl wird vom Chopper abgelenkt und der Untergrund verschwindet. Der Shutter ist ebenfalls geschlossen. Es gelangen keine polarisierten ^8Li -Atome mehr auf die Oberfläche, deren „Alter“ nicht zum Ensemble der Sonden paßt.

Eine zeitliche Überlagerung des Abklingens der Atomstrahlintensität mit dem Zerfall des ^8Li würde die Bestimmung der Relaxationsrate wie in Abb. 2.4 erschweren.

Viele dieser Zyklen wurden zur Bestimmung des Effekts oder des Supereffekts wiederholt. Nach jedem zehnten Zyklus wurde die Polarisierung des Laserlichts und damit auch die Polarisierung des ^8Li -Ensembles umgeschaltet.

An die Zeitspektren des Supereffekts (Abb. 2.4) wurde zur Bestimmung der Spingitter-Relaxationszeit T_1 ein exponentieller Zerfall

$$\epsilon(t) = P_z(0)e^{-t/T_1} = P_z(0)e^{-\alpha t} \quad (2.6)$$

angepaßt ($\alpha = 1/T_1$ ist die Relaxationsrate). $P_z(0)$ stellt dabei die auf den Anfang der Aktivierungsphase zurückinterpolierte Polarisierung des ^8Li -Ensembles dar [WINNEFELD 2000].

Während der Experimente wurde die Polarisierungserzeugung anhand des sogenannten integrierten Effekts $\bar{\epsilon} = \frac{\int_0^{t_m} \epsilon dt}{t_m}$ überwacht. Der integrierte Effekt stellt bei den Resonanzexperimenten auch die Meßgröße dar.

2.3 Ultra-Hochvakuum-Kammer

Um die Eigenschaften sauberer Einkristalloberflächen untersuchen zu können, ist man auf Ultra-Hochvakuum (UHV, $P < 10^{-9}$ mbar) angewiesen. Bei 10^{-6} mbar trifft pro Sekunde die einer Monolage entsprechende Anzahl Teilchen die Oberfläche.

Messungen mit sauberen Oberflächen wären so nicht möglich, da sie vor Abschluß einer einzigen Messung mit Restgasadsorbaten bedeckt wären.

Die UHV-Kammer wurde von fünf Pumpen (NEG (*Non evaporative getter*; SAES St707), Balzers TMU 521, Varian StarCell 50 l/s, Perkin Elmer TNB-X 1000 mit Titansublimator) evakuiert, wobei alle Pumpen mit Ventilen einzeln von der Kammer abzutrennen waren. Zum ölfreien Anpumpen nach dem Belüften standen noch zwei Sorptionspumpen (Perkin Elmer 236-2510) zur Verfügung. Der Basisdruck in der UHV-Kammer lag bei $5 \cdot 10^{-11}$ mbar.

Im UHV-Rezipienten standen einige konventionelle Methoden zur Oberflächencharakterisierung und Präparation zur Verfügung. Die chemische Beschaffenheit und Sauberkeit der Oberfläche konnte mit einem Augerelektronenspektrometer (AES) (Riber Elektronenkanone; Riber CMA (*cylindrical mirror analyser*) OPC 105) überprüft werden. Zur Analyse der Oberflächenstruktur diente ein LEED-System (*low energy electron diffraction*, Princeton Research RVL6-1200, Perkin Elmer Elektronik). Mit einer Kelvinsonde (Besoke Typ S) konnten auch Austrittsarbeitsänderungen gemessen werden, die eine Unterscheidung der Dotierung (n-Typ oder p-Typ) zulassen. Die Bedeckung der Proben mit Adsorbaten wurde mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) ermittelt. Dabei wird die Temperatur der Oberfläche kontrolliert linear erhöht und die desorbierenden Teilchen nachgewiesen. Der Nachweis der Teilchen erfolgte mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Balzers QMG 112A; QMG 120), mit dem auch das Restgas analysiert wurde. Die Heizungsregelung übernahm ein PID-Regler auf PC-Basis (Details in [METZ 1991]). Als Adsorbate konnten Li aus Getterquellen (SAES Li/NF/0,85/17FT10+10 und Li/NF/0,6/17FT10+10) und verschiedene Gase und Wasser aus einem Gasdosiersystem angeboten werden.

Um die verschiedenen Positionen zur Analyse und Präparation erreichen zu können, war der Probenhalter auf einen 5-Achsenmanipulator montiert ([WEINDEL 2000]). Die Temperaturmessung erfolgte auf der Rückseite der Probenhalteplatte mittels eines Thermoelements vom Typ K (Ni/CrNi). Die Probe wurde indirekt durch Elektronenbeschuß dieser Platte geheizt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kühlung von flüssigem Stickstoff auf flüssiges Helium umgestellt. Am Manipulator war dazu der Anschluß für das Kühlmedium anzupassen und der Meß- und Regelbereich der Temperaturregelung nach unten entsprechend zu erweitern. Die tiefste am Probenhalter gemessene Temperatur betrug 33 K. Bei einer Referenzmessung zur Kalibration der Oberflächentemperatur (siehe Anhang A) wurden auf der Vorderseite der Probe bei tiefen Temperaturen nur wenige Kelvin Abweichung zur Temperatur des Halters gemessen. Der Umbau erleichterte auch den Betrieb mit flüssigem Stickstoff während der einwöchigen Experimentierkampagnen erheblich.

Die Probenkristalle wurden nach der ex situ Präparation (Kap 4.2) mit der in [CZANTA 1997, WEINDEL 2000, WINNEFELD 2000] beschriebenen Schleuse eingeschleust. An UHV-Kammer und Schleuse schloß sich in Richtung ^8Li -Quelle die Detektorkammer an. In ihr fanden die oben besprochenen β -NMR Messungen statt.

Vakuumtechnische Ankopplung des ^8Li -Experiments an den MP-Beschleuniger

Um das Vakuumsystem der Beschleunigeranlage mit Drücken um 10^{-5} mbar an das ^8Li -Experiment mit Vakua bis 5×10^{-11} mbar anzuschließen, waren einige differentielle Pumpstufen nötig (Abb. 2.2). Noch im Bereich des Strahlrohres wurde der Druck durch zwei Turbopumpen um einen Faktor 10 verringert. Unmittelbar vor der ^8Li -Quellenkammer befanden sich zwei Kryopumpen. Mit einer Ionengetterpumpe und einer Turbopumpe erreichte die ^8Li -Quelle im Betrieb einen Druck von 5×10^{-9} mbar. Als letzte Stufe ist, zwischen Quellenkammer und Detektor-kammer, noch die NEG-Pumpe gesetzt (Abb. 2.2 oben). Diese Pumpe umschließt den Atomstrahl unmittelbar vor der Probe, um eine Kontamination der Oberfläche durch Wasser und Kohlenstoff aus der ^8Li -Quelle zu minimieren. Eine detaillierte Beschreibung des Systems ist in [WEINDEL 2000, JÄNSCH et al. 2001] zu finden.

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen, die in das Experiment Eingang finden, vorgestellt. Es sind dies die Definition der Kernspinpolarisation [WIDDRA 1991] und die maßgeblichen Relaxationsmechanismen [ABRAGAM 1961, BLOEMBERGEN et al. 1948, SCHATZ und WEIDINGER 1996].

3.1 Kernspinpolarisation

Die Polarisation eines Ensembles von Kernspins I läßt sich durch die Angabe der Dichtematrix $\rho_{mm'}$ beschreiben. Basis sind hier die $2I+1$ Eigenfunktionen von I_z , der z -Komponente des Kernspins. Die relativen Besetzungszahlen n_{I_z} der magnetischen m -Unterzustände sind dann die Diagonalelemente der Dichtematrix $\rho_{mm'}$.

Die Polarisation

$$P_z = \{n_2 + \frac{1}{2}n_1 - \frac{1}{2}n_{-1} - n_{-2}\}, \quad (3.1)$$

beziehungsweise ihre zeitliche Änderung ist die Meßgröße in diesem Experiment (vgl. ϵ in Gl. (2.4) und Abb. 2.4). Für rein magnetische Wechselwirkung zerfällt die Polarisation mit einer einzigen Exponentialfunktion [WIDDRA 1991]. Das entspricht der experimentellen Beobachtung (Abb. 2.4).

3.2 Wechselwirkungen, Relaxation

Die Hyperfeinwechselwirkung der ^8Li -Kerne mit statischen und zeitlich fluktuierenden elektrischen und magnetischen Feldern auf der Probenoberfläche führt zu einer Niveaufaufspaltung und zur Depolarisation des ^8Li -Ensembles. Die Ladungen der Ionenrümpfe und der Elektronen an der Oberfläche tragen zum elektrischen Feld bei. Die magnetischen Dipolmomente benachbarter Atome und das äußere Magnetfeld B_e erzeugen das Magnetfeld am Ort der Sondenkerne.

Für die Wechselwirkung der Sonden mit ihrer Umgebung auf der Substratoberfläche sollen hier statische und zeitlich fluktuierende Anteile getrennt behandelt werden. In Resonanzabsorptionsexperimenten werden die statischen Anteile untersucht. Hier wird auf die Bestimmung des elektrischen Feldgradienten (EFG) aus

der elektrischen Quadrupolwechselwirkung eingegangen. Fluktuierende Komponenten können von Diffusionsprozessen herrühren oder elektronischen Ursprungs sein. Elektronisch getriebene Fluktuationen und damit verbundene Kernspinrelaxation geben Informationen über die elektronische Zustandsdichte am Kernort der Sonde.

3.2.1 Statische Felder

Das äußere Magnetfeld B_e legt eine Vorzugsrichtung fest, die die z-Richtung sein soll. Die Energie des magnetischen Dipolmoments μ im Zustand $|m\rangle$, zum Beispiel des ^8Li -Kerns, im Feld B_e

$$E_{mag} = -\mu \frac{m}{I} B_e = -\hbar \omega_L m, \quad (3.2)$$

mit der Larmorfrequenz

$$\omega_L = \frac{\mu}{\hbar I} B_e, \quad (3.3)$$

ergibt die $2I+1$ äquidistanten Niveaus der Kern-Zeeman-Aufspaltung (siehe Abb 3.1 E_{mag}).

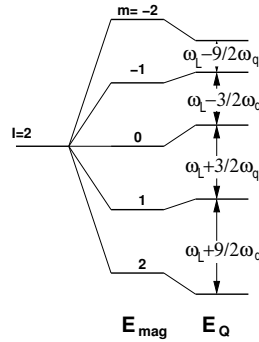


Abbildung 3.1: Aufspaltung der ^8Li Kernspinniveaus im äußeren B-Feld durch Kern-Zeeman-Effekt (E_{mag}) und Quadrupolwechselwirkung (E_Q).

Die Energie der elektrischen Quadrupolwechselwirkung ist

$$E_Q = \frac{3m^2 - I(I+1)}{4I(2I-1)} eQV_{zz} \quad (3.4)$$

nach [SCHATZ und WEIDINGER 1996]. Man erhält Gl. (3.4) aus einer Taylorentwicklung der Energie der Ladungsverteilung des Kerns im Potential (Φ) der ihn umgebenden Ladungen. Die Quadrupolwechselwirkung modifiziert die Energieniveaus des Kern-Zeeman-Effekts (Gl. (3.2), Abb. 3.1) und führt zu einer Aufspaltung der Übergangsfrequenz ω_L zwischen den m -Zuständen um

$$E_Q(m) - E_Q(m') = 3|m^2 - m'^2| \hbar \omega_Q, \quad (3.5)$$

mit der Quadrupolfrequenz

$$\omega_q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)\hbar}. \quad (3.6)$$

Q ist das Kernquadrupolmoment und V_{zz} die z -Komponente des Tensors des EFG, der durch

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial i \partial i} = V_{ii} + \frac{1}{3} Sp\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial i \partial i}\right) \quad (3.7)$$

spurfrei definiert ist. Man wählt als Koordinatensystem ein Hauptachsensystem des Tensors mit der zusätzlichen Eigenschaft $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$. Der Tensor ist dann durch die beiden Größen

$$V_{zz} \quad \text{und} \quad \eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}, \quad (3.8)$$

den Asymmetrieparameter, vollständig bestimmt. Beim Übergang von diesem Hauptachsensystem in das Koordinatensystem des Experiments wird der Tensor um die Euler'schen Winkel (α, β, γ) gedreht und geht in

$$V_{eff} = \frac{V_{zz}}{2}(3 \cos^2 \beta - 1 + \eta \sin^2 \beta \cos 2\alpha) \quad (3.9)$$

über. In bisherigen Experimenten auf niedrig indizierten Metalloberflächen wurden vorwiegend Feldgradienten gefunden, die senkrecht auf der Oberfläche standen und deren Asymmetrieparameter Null oder sehr klein war [KOCH et al. 1986, BICKERT et al. 1991]. Die z -Richtung (B_e) liegt in diesem Experiment in der Oberflächenebene ($\beta = 90^\circ$), damit und mit $\eta \approx 0$ vereinfachen sich Gl. (3.9) und Gl. (3.4) zusammen mit Gl. (3.2) zu

$$E = \underbrace{-\hbar\omega_L m}_{E_{mag}} - \underbrace{\frac{1}{2}\hbar\omega_q(3m^2 - I(I+1))}_{E_Q}, \quad (3.10)$$

der Energie eines Sondenkerns durch den Kern-Zeeman-Effekt und die Quadrupolwechselwirkung. In Abb. 3.1 sind die beiden Beiträge zusammen mit den Übergangsfrequenzen dargestellt. Aus der Reihenfolge der Übergänge und der Quadrupolfrequenz kann der EFG einschließlich seines Vorzeichens, das heißt V_{zz} , bestimmt werden.

3.2.2 Fluktuierende Felder

Der Ursprung fluktuierender Felder auf der Oberfläche am Sondenort kann ein Wechsel der Umgebung (zum Beispiel über eine Stufe von Terrasse zu Terrasse) der Sonde durch Diffusion sein. Auch bei ortsfester Sonde können andere an ihr vorüber diffundierende Adsorbate fluktuierende Felder verursachen. Von den durch atomare Diffusion auf der Oberfläche getriebenen Prozessen zu unterscheiden ist die „elektronische“ Relaxation. Hier wechselwirkt der Spin delokalisierten Elektronen aus dem Substrat mit dem Kernspin der Sondenatome (Spin-Gitter-Relaxation).

Ziel der Berechnungen in diesem Unterkapitel ist es, jeweils die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 beziehungsweise die Relaxationsrate $1/T_1 = \alpha$ zu berechnen. T_1 beschreibt die Zeitskala, auf der das polarisierte ^8Li -Ensemble das (fast) unpolarisierte thermische Gleichgewicht erreicht.

Elektronische Relaxation

Die hier vorgestellte elektronische Relaxation wird von der fluktuierenden Wechselwirkung zwischen dem Kernspin \vec{I} und dem Magnetfeld des Elektronenspins \vec{S} verursacht. Das Magnetfeld fluktuert, da die die Bindung vermittelnden s-Elektronen (am ^8Li) nur jeweils für die mittlere Zeit τ_e in der Bindung lokalisiert sind. Die Fermikontaktwechselwirkung

$$\mathcal{H}_{FK} = -\frac{2}{3}\mu_0\gamma_n\gamma_e|\Phi(0)|^2(\vec{S} \cdot \vec{I}) \quad (3.11)$$

von s-Elektronen mit dem Kern ist im Normalfall der stärkste Anteil. μ_0 ist die Induktionskonstante, γ_n und γ_e sind die gyromagnetischen Verhältnisse von Kern und Elektron. Die Wellenfunktion am Kernort $\Phi(0)$ ist auf ein Elektron pro Einheitsvolumen normiert und soll nicht von der Energie abhängen. Für Elektronen mit endlichem Bahndrehimpuls verschwindet die Aufenthaltswahrscheinlichkeit am Kernort, nur das magnetische Dipolfeld der Elektronen am Kernort trägt zur Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment des Kerns bei. Für p-Elektronen ist das Magnetfeld am Kernort etwa eine Größenordnung kleiner als für s-Elektronen. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird gegen die Fermikontaktwechselwirkung vernachlässigt.

Bevor die Relaxationsrate im Detail behandelt wird, folgen einige allgemeine Betrachtungen zu ihren Eigenschaften. Die Energie $\Delta E = \hbar(\omega_{L,n} - \omega_{L,e})$, die beim simultanen *Spinflip* von Kern und Elektron aufgenommen oder abgegeben wird, ist sehr klein. $\omega_{L,n}, \omega_{L,e}$ sind die Larmorfrequenzen des Kerns und des Elektrons im äußeren B-Feld. Die Energie ΔE ist wesentlich kleiner als die Fermienergie der Leitungselektronen und bei normalen Temperaturen auch kleiner als $k_B T$. Als Folge davon können nur Elektronen an der Fermienergie an dem Prozeß teilnehmen, da nur hier besetzte und unbesetzte Zustände dicht benachbart vorliegen. Die Wahrscheinlichkeit für diese Spinflipstreuung hängt von der Anzahl der besetzten und unbesetzten Zustände ab. Mit der Fermiverteilung $f(E)$ der Elektronen führt das für die Relaxationsrate $1/T_1$ auf:

$$\frac{1}{T_1} \propto f(E)[1 - f(E')]. \quad (3.12)$$

Die Energie der Elektronen vor und nach der Streuung ist E bzw. E' . Aus der Annahme $E \approx E'$ folgt:

$$\frac{1}{T_1} \propto f(E)[1 - f(E')] \approx k_B T \delta(E - E_F). \quad (3.13)$$

Hier berücksichtigt $\delta(E - E_F)$ daß $f(E)[1-f(E)]$ bei tiefen Temperaturen ($E_F \gg k_B T$) nur in der Umgebung von E_F von Null verschieden ist. Der lineare Anstieg

der Relaxationsrate mit der Temperatur in Gl. (3.13) rührt vom Aufweichen der Fermikante her.

Im Folgenden wird der ^8Li -Kern ($I=2$) in einem Quasi-Spin-1/2 Bild als Zweiniveausystem betrachtet. Für große Magnetfelder (im Vergleich zur Kern-Zeeman-Aufspaltung) gelten die Ergebnisse auch für $I > 1/2$, für kleine Felder kommt ein zusätzlicher Faktor Zwei in die Ausdrücke für $1/T_1$ ([ABRAGAM 1961] S.362). Die quantitative Herleitung der Relaxationsrate beginnt mit Fermis goldener Regel

$$W_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}_{FK} | i \rangle|^2 \frac{dn_f}{dE_f} \quad (3.14)$$

für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Kernspin-m-Zuständen $|i\rangle$ und $|f\rangle$. Die Zustände $|i\rangle$ und $|f\rangle$ sind Produktzustände aus m_I und m_S : $|m_I, m_S\rangle = |+, -\rangle; |-, +\rangle$ mit der üblichen Bedeutung. Aus Gl. (3.11) und Gl. (3.14) erhält man die Übergangswahrscheinlichkeit

$$W(|+, -\rangle \rightarrow |-, +\rangle) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{2}{3}\mu_0\gamma_n\gamma_e\right)^2 \frac{\hbar^4}{4} |\Phi(0)|^4 \int D(E)f(E)D(E')[1-f(E')]dEdE'. \quad (3.15)$$

$D(E)f(E)$ ist die Anzahl der Elektronen und $D(E')[1-f(E')]$ die Anzahl der unbesetzten Zustände, die an der Wechselwirkung teilnehmen können. Die Relaxationsrate ist (wieder unter der Annahme $E \approx E'$)

$$\frac{1}{T_1} = 2 \times W(|+, -\rangle \rightarrow |-, +\rangle), \quad (3.16)$$

$$\frac{1}{T_1} = 2 \times \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{2}{3}\mu_0\gamma_n\gamma_e\right)^2 \frac{\hbar^4}{4} |\Phi(0)|^4 \int D^2(E)f(E)[1-f(E)]dE. \quad (3.17)$$

Der Faktor Zwei berücksichtigt, daß der Spinflip in beide Richtungen möglich ist. $D(E)$ ist die elektronische Zustandsdichte für nur eine Spinsorte und nur halb so groß wie im spinlosen Fall. Da die Fermiverteilung ausreichend schnell abfällt, erstrecken sich die Integrale in Gl. (3.15) und Gl. (3.17) von $-\infty$ bis $+\infty$. In Abb. 5.2 ist die Zustandsdichte $D(E)$ für einen Halbleiter schematisch dargestellt.

Gl. (3.17) vereinfacht sich mit Gl. (3.13) und der zusätzlichen Annahme, daß sich $D(E)$ bei E_F nicht zu schnell ändert (wie beim freien Elektronengas), zu:

$$\frac{1}{T_1} = 2 \times \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{2}{3}\mu_0\gamma_n\gamma_e\right)^2 |\Phi(0)|^4 \frac{\hbar^4}{4} D^2(E_F) k_B T; \quad (3.18)$$

$$\frac{1}{T_1} \propto |\Phi(0)|^4 D^2(E_F) k_B T = LDOS^2(E_F) k_B T. \quad (3.19)$$

Die Relaxationsrate ist hier proportional zu Temperatur und hängt vom Quadrat der Zustandsdichte am Fermi-niveau ab, was oft als Indikator metallischen Verhaltens angesehen wird [WINNEFELD et al. 2002]. Die Zustandsdichte und die Wellenfunktion kann man zur lokalen Zustandsdichte (LDOS) zusammenfassen.

Mit der oben erwähnten Lokalisierungszeit τ_e , die ein Elektron an einem ^8Li -Kern als bindendes s-Elektron verbringt, ist

$$\frac{1}{T_1} \propto |\Phi(0)|^4 D(E_F) \frac{\tau_e}{\hbar} k_B T \quad (3.20)$$

[WINNEFELD et al. 2002]. Um zu Gl. (3.18) zu gelangen, wurden einige Annahmen gemacht, die für Halbleiter nicht zwingend zutreffen. Eine bei E_F stark variierende Zustandsdichte oder eine temperaturabhängige Lage von E_F lassen die obigen Näherungen nicht mehr zu. Oft ist das Integral in Gl. (3.15) dann nur noch numerisch zu lösen (siehe Kapitel 5).

Relaxation durch Diffusion

Diffusion der Sonden oder von Adsorbaten bewirkt eine zufällig fluktuierende Störung $\mathcal{H}_1(t)$ für die $|m_I\rangle$ -Zustände der Sonden. Die Störung $\mathcal{H}_1(t)$ induziert Übergänge zwischen den $|m\rangle$ -Zuständen mit der Rate

$$W_{mn} = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t \overline{\langle m | \mathcal{H}_1(t) | n \rangle \langle n | \mathcal{H}_1(t') | m \rangle} e^{-i\omega_{mn}(t'-t)} dt' + cc \quad (3.21)$$

($\hbar\omega_{mn} = |E_m - E_n|$). Unter dem Strich des Ensemblemittels steht die Autokorrelationsfunktion $G_{mn}(t', t)$. Ist die Störung $\mathcal{H}_1(t)$ stationär, ist G_{mn} nur von der Differenz $t' - t = \tau$ abhängig und

$$W_{mn} = \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t G_{mn}(\tau) e^{-i\omega_{mn}(\tau)} d\tau + cc = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-t}^t G_{mn}(\tau) e^{-i\omega_{mn}(\tau)} d\tau. \quad (3.22)$$

Die Integrationsgrenzen werden durch $\pm\infty$ ersetzt, da die Übergangsrate nach langen Zeiten ($t \gg 1/\omega_{mn}$) betrachtet wird. Der Ausdruck für W_{mn} wird so zur Fouriertransformierten der Autokorrelationsfunktion G_{mn} . Mit der Spektraldichte

$$j(\omega) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{1}{G(0)} \int_{-\infty}^{+\infty} G_{mn}(\tau) e^{-i\omega_{\alpha\beta}(\tau)} d\tau \quad (3.23)$$

erhält man

$$\frac{1}{T_1} = 2 \times W_{mn} = 2 \times G(0) j(\omega_{mn}). \quad (3.24)$$

Die Abhängigkeit der Übergangsrate von der Frequenz beschreibt die Spektraldichte $j(\omega)$, die Stärke der Fluktuation steckt in $G(0)$.

Für die Autokorrelationsfunktion der Fluktuationen bei diffusiven Prozessen hat sich der empirische Ansatz von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP-Modell) [BLOEMBERGEN et al. 1948] bewährt. Danach zerfällt die Autokorrelation (die Indizes m, n entfallen im Weiteren) exponentiell

$$G(\tau) = G(0) e^{-\tau/\tau_c} \quad (3.25)$$

mit der Korrelationszeit

$$\tau_c = \tau_0 e^{E_D/k_B T}, \quad (3.26)$$

die oft mit der mittleren Verweilzeit der Diffusion identifiziert wird. E_D ist die Aktivierungsenergie der Diffusion und k_B die Boltzmannkonstante. Für τ_0 wird gewöhnlich 10^{-13} s entsprechend den typischen Phononfrequenzen in Metallen angenommen. Aus Gl. (3.25) erhält man die Spektraldichte

$$j(\omega) = \frac{\tau_c}{1 + (\omega\tau_c)^2} \quad (3.27)$$

durch Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion. Im BPP-Modell nimmt man an, daß die Relaxation durch Übergänge zwischen benachbarten Niveaus mit der Larmorfrequenz als Übergangsfrequenz stattfindet. Die Relaxationsrate durch Diffusion ist dann:

$$\frac{1}{T_{1diff}} = 2 \times G(0) \frac{\tau_c}{1 + (\omega_L\tau_c)^2} . \quad (3.28)$$

Die Relaxationsrate zeigt einen resonanzartigen Verlauf mit der Temperatur. Bei tiefen Temperaturen ($\omega_L\tau_c \gg 1$) erwartet man eine $1/B^2$ Abhängigkeit (aus ω_L), bei hohen Temperaturen ($\omega_L\tau_c \ll 1$) ist die Relaxationrate nicht vom Magnetfeld abhängig.

Kapitel 4

Die Si(111)(7×7)-Oberfläche

In diesem Kapitel sollen die Eigenschaften der untersuchten Siliziumoberfläche und ihre Präparation beschrieben werden.

4.1 Die Eigenschaften der Si(111)(7×7)-Oberfläche

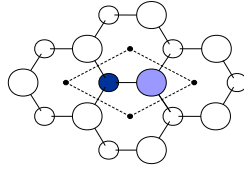
Silizium kristallisiert in Diamantstruktur, einem kubischflächenzentrierten Gitter mit zweiatomiger Basis. Ein Atom der Basis befindet sich im Ursprung und das andere bei $a \cdot (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, $a=5,42 \text{ \AA}$ ist die Kantenlänge der Volumeneinheit zelle. Jedes Siliziumatom sitzt im Zentrum eines regelmäßigen Tetraeders und ist kovalent an seine Nachbarn gebunden. Trotz des geringen Packungsverhältnisses von nur 0,34 tritt die Struktur häufig in der Natur auf. Sie wird durch die gerichteten Bindungen der Atome der vierten Hauptgruppe stabilisiert. Bis auf Blei kristallisieren diese alle in Diamantstruktur.

In [111] Richtung sind die Siliziumatome in Doppellagen angeordnet, wobei der Abstand in der Doppellage $0,76 \text{ \AA}$ und zwischen ihnen $2,39 \text{ \AA}$ beträgt. Die Schnittfläche entlang der (111) Ebene wird von Sechsringen aus Atomen der obersten Doppellage gebildet, dabei bleiben drei Bindungen im Ring ungesättigt und bilden sogenannte *dangling bonds*, was energetisch sehr ungünstig ist. In Abb. 4.1 ist die Einheitszelle der Si(111)(1×1)-Oberfläche eingezeichnet (Oberflächengittervektor $a=3,48 \text{ \AA}$), man erkennt, daß sie ein *dangling bond* enthält (am hellgrauen Atom). Um die Anzahl der energetisch ungünstigen *dangling bonds* und damit die freie Energie der Oberfläche zu verringern, ordnen sich die Atome der oberen Lagen um, man sagt, die Oberfläche rekonstruiert.

Die energetisch günstigste Anordnung der Atome auf einer Si(111)-Oberfläche ist die (7×7) Struktur, die vom *dimer-atom-stacking fault*-Modell (DAS-Modell [TAKAYANAGI et al. 1985]) beschrieben wird. Ein Bild davon ist in Abb 4.2(a) und (b) zu sehen. Das Modell hat seinen Namen nach den wesentlichen Bestandteilen der Rekonstruktion,

- den Dimeren am Rand der Hälfte der Einheitszelle mit dem Stapelfehler,
- den Adatomen, die über die Fläche herausstehen und eben

(a)



(b)

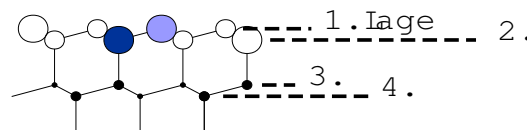


Abbildung 4.1: Anordnung der Atome an einer $\text{Si}(111)(1\times 1)$ Oberfläche, in Draufsicht (a) mit Einheitszelle (Raute) und Schnitt entlang der langen Achse (b).

- dem Stapelfehler in der einen Hälfte der Einheitszelle (Bild links).

Die $\text{Si}(111)(7\times 7)$ -Rekonstruktion ist die thermodynamisch stabile Phase der $\text{Si}(111)$ -Oberfläche bei Raumtemperatur. Die Umordnung reicht vier Atomlagen tief und umfaßt:

- 12 Atome in der Adatomlage
- 42 Atome in der Lage mit den Restatomen
- 48 Atome in der Lage mit dem Stapelfehler
- 1 Atom im *corner hole*

Die 49 *dangling bonds*, die auf der Fläche der (7×7) Einheitszelle (Oberflächengittervektor = $29,6 \text{ \AA}$) auf der unrekonstruierten Oberfläche zu finden wären, sind auf 19 reduziert. Es sind noch übrig:

- 12 an den Adatomen,
- 6 an den Restatomen und
- 1 am *corner hole*.

Mit PES und IPES wurden auf der $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ -Oberfläche vier Oberflächenzustände gefunden. Rastertunnelspektroskopie (RTS) ermöglicht die Zuordnung dieser Zustände zu den Atomgruppen der Rekonstruktion [MÖNCH 1993]. Ein Zustand

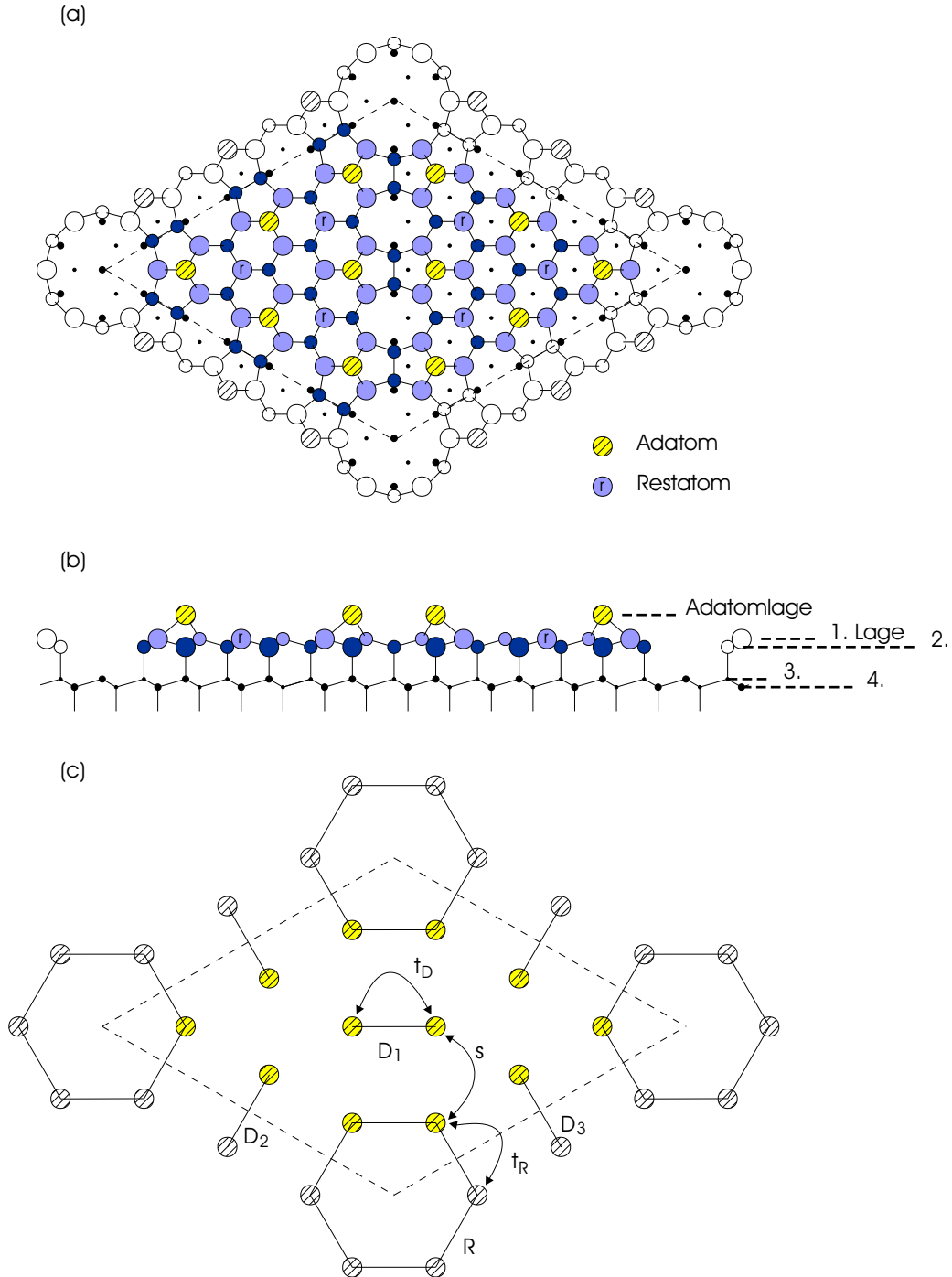


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der $\text{Si}(111)(7\times 7)$ -Oberfläche nach dem DAS Modell, wieder in Draufsicht (a) und Schnitt entlang der langen Achse (b). Unten (c) sind in eine vereinfachte Darstellung Hüpfmatrixelemente (s, t_r, t_d) eingetragen, die sich aus Berechnungen aus [ORTEGA et al. 1998] ergeben. Zu den Bezeichnungen der Adatomdimere (D_1, D_2, D_3) und des Rings (R) siehe Text.

reicht bis an die Fermienergie und ist an den Adatomen lokalisiert. Die Zustände der *dfs* an den Restatomen und dem *corner hole* liegen weit (≈ 600 meV) unter der Fermienergie und sind deshalb mit jeweils zwei Elektronen gefüllt. Die übrigen 5 Elektronen füllen den Adatomzustand nur zum Teil. Das führt zur Festlegung (*pinning*) des Fermi-niveaus auf 0,7 eV über dem Valenzbandmaximum und ist für die metallartigen Eigenschaften der Oberfläche verantwortlich. Ein genaueres als dieses Einteilchenbild zeichnen die theoretischen Berechnungen der Zustandsdichte unter Berücksichtigung von Korrelationseffekten und die Relaxationsexperimente, die in Kapitel 5 behandelt werden sollen. In Abb. 4.2 (c) sind noch einmal die Adatomringe um das *corner hole* (R) und die Adatomdimere herausgezeichnet. Die Adatomdimere D_2 und D_3 verbinden jeweils zwei Einheitszellen, während D_1 die beiden Hälften einer Einheitszelle verbindet. Ebenfalls eingezeichnet sind die Hüpfmatrixelemente für den Elektronenaustausch zwischen den Adatomen des Rings t_R , den Adatomen der Dimere T_D und zwischen Ring und Dimeren s , wie sie in [ORTEGA et al. 1998] berechnet wurden.

4.2 Präparation

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden aus 5“ Siliziumscheiben durch Ritzen und Brechen auf das Maß 12×18 mm² gebracht. Bei den Scheiben handelte es sich um sauerstoffarmes Material (Zonenziehen) in (111) Orientierung (bis $\pm 0,2^\circ$ Abweichung). Das Siliziummaterial hatte einen nominellen Widerstand von 1 bis 20 Ω cm und war n (P) oder p (B) dotiert. Da auch intensive Untersuchungen [WEINDEL 2000] bei unseren Experimenten keinen Unterschied zwischen den verschiedenen Dotierungen ergeben haben, sind die Daten für beide zusammengefaßt. Ab der Strahlzeit April 2002 mußte auf Silizium zurückgegriffen werden, das einen Fehlschnitt von bis zu $\pm 0,5^\circ$ aufwies, sonst aber die gleichen Eigenschaften wie oben besaß.

Die Präparation teilte sich in zwei Schritte ein. Im ersten Schritt wurden die Siliziumkristalle naßchemisch von der Oxydschicht auf der Oberfläche befreit und wasserstoffterminiert. Die Prozedur basiert auf einem Rezept von Y. G. Chabal [HIGASHI et al. 1990] und ist in [SCHILLINGER 1999] beschrieben. Die Eigenschaften der wasserstoffterminierten Oberfläche wurden eingehend untersucht, unter anderem in [PIETSCH 1992, PIETSCH et al. 1994, SCHILLINGER 1999, NIWANO et al. 1999, DUMAS et al. 1990]. Besonders zu erwähnen ist die extrem geringe Defektdichte und die Unempfindlichkeit der wasserstoffterminierten Oberfläche gegen Kontamination. Der Umweg in der Präparation, die Oberfläche zuerst wasserstoffzuterminieren bevor, sie im UHV (7×7) -rekonstruiert wird, hat zum einen den Vorteil, mögliche technisch bedingte Standzeiten im UHV wasserstoffterminiert ohne Qualitätsverlust zu überdauern und zum zweiten, was noch wichtiger ist, daß Fehler in der (7×7) -Rekonstruktion durch die sehr homogene $Si(111)-(1\times 1):H$ -Ausgangsoberfläche so weit wie möglich reduziert werden. Eine homogene Oberfläche stellt den Sondena-tomen gleiche Adsorptionsbedingungen, was sich in geringeren Schwankungen von an den Sonden gemessenen Eigenschaften niederschlägt, das heißt, zu „besseren“

Ergebnissen führt.

Nachdem die Probe in das Vakuum eingeschleust war, wurde zunächst mit AES ihre Sauberkeit festgestellt und anschließend der Wasserstoff thermisch desorbiert, wobei auch die $(7 \times 7) \leftrightarrow (1 \times 1)$ Phasenübergangstemperatur (≈ 1120 K [KLEINE 1998]) überschritten wurde. Kontrolliertes, langsames (3 K/s) Abkühlen unter den Phasenübergang ergab saubere, über den gesamten Kristall rekonstruierte Oberflächen mit sehr deutlich ausgeprägter (7×7) -Struktur in LEED Bildern (s. Abb. 4.3).

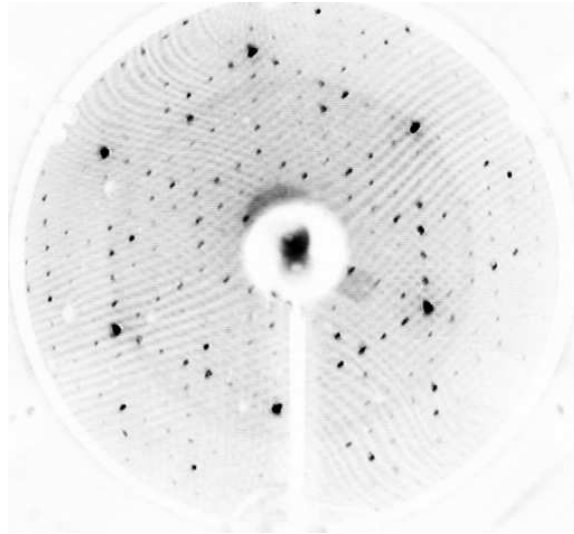


Abbildung 4.3: LEED Bild der Si(111)(7×7)-Oberfläche (Elektronenenergie 82 eV, $T \approx 100$ K).

Kapitel 5

Kernspinrelaxationsmessungen zur elektronischen Struktur der Si(111)-(7×7)-Oberfläche

In diesem Kapitel werden die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationsrate von ^8Li adsorbiert auf Si(111)-(7×7)-Oberflächen vorgestellt. Zuerst wird die Messung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate gezeigt und verschiedene Modelle für Relaxationsmechanismen behandelt, bevor es zu Messungen der Relaxationsrate in Abhängigkeit vom externen Magnetfeld geht.

5.1 Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate

Die im Verlauf dieser Arbeit gemessenen Relaxationsraten auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche in Abhängigkeit der Temperatur ($B=0,8\text{ T}$), sind in Abb. 5.1 zusammen mit Daten aus [WEINDEL 2000] abgebildet. Sie reproduzieren die Ergebnisse von Christian Weindel und setzen sie gleichzeitig zu tieferen Temperaturen fort. Die Relaxationsrate ist von der kleinsten gemessenen Temperatur von 48 K bis zu etwa 400 K im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant und steigt von da aus an. Mit einem linearen Verlauf in T ist die Datenlage nicht vereinbar. Ganz offensichtlich liegt hier keine Relaxation nach Gl. (3.18) vor, wie man sie für ein einfaches Metall erwarten würde.

5.2 Modelle für Relaxationsmechanismen

Zur Beschreibung der Daten (Abb. 5.1) braucht man einen Relaxationsmechanismus, der eine konstante Relaxationsrate über einen weiten (50 K bis 400 K) Temperaturbereich erzeugt. Relaxation getrieben von Ladungsträgern in dotierten Halbleitern ist ein naheliegender Prozeß mit dieser Eigenschaft. Ein zweiter Ansatz baut darauf auf, daß auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche die Elektronen, die zur Relaxation beitragen können, an den relativ weit auseinanderliegenden Adatomen lokalisiert sind.

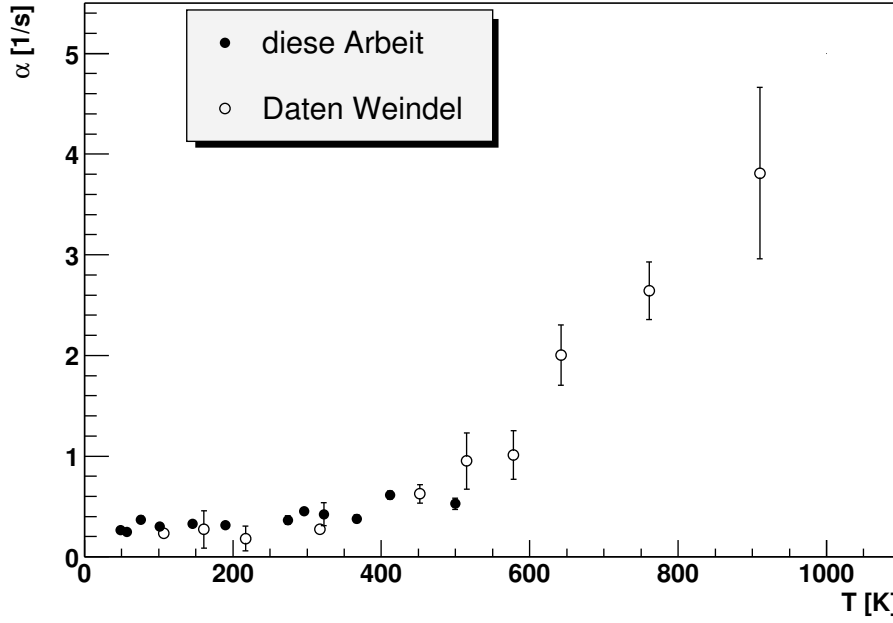


Abbildung 5.1: Die ^8Li -Relaxationsrate auf der $\text{Si}(111)$ -(7×7)-Oberfläche als Funktion der Temperatur ($B=0,8$ T).

Das ergibt schmale Bänder, die ebenfalls eine konstante Relaxationsrate erzeugen können. Diese beiden Modelle werden im folgenden behandelt.

5.2.1 Relaxation durch Leitungselektronen

In diesem Unterkapitel wird immer von Elektronen in n-Typ Silizium die Rede sein, die Argumente gelten aber entsprechend auch für Löcher in p-Typ Silizium.

In nicht zu stark dotierten Halbleitern liegt das Fermi-niveau (E_F) in der Bandlücke. Temperaturabhängig stellt es sich so ein, daß die Konzentration der besetzbaren Zustände im Leitungsband (Zustandsdichte Leitungsband $D_L(E)$, Fermiverteilung $f(E, E_F, T)$ und zu den Integrationsgrenzen siehe Abb. 5.2)

$$n_L(T, E_F) = \int_{E_{gap}}^{\infty} D_L(E) f(E, E_F, T) dE. \quad (5.1)$$

gleich der Summe der Konzentration der ionisierten Dotierzentren (Dotierkonzentration n_D)

$$n_{D+}(T, E_F) = n_D(1 - f(E, E_F, T)) \quad (5.2)$$

und der Konzentration von Ladungsträgern im Valenzband (Zustandsdichte Valenzband $D_V(E)$)

$$n_V(T, E_F) = \int_{-\infty}^0 D_V(E) (1 - f(E, E_F, T)) dE. \quad (5.3)$$

ist

$$n_L(T, E_F) = n_{D^+}(T, E_F) + n_V(T, E_F). \quad (5.4)$$

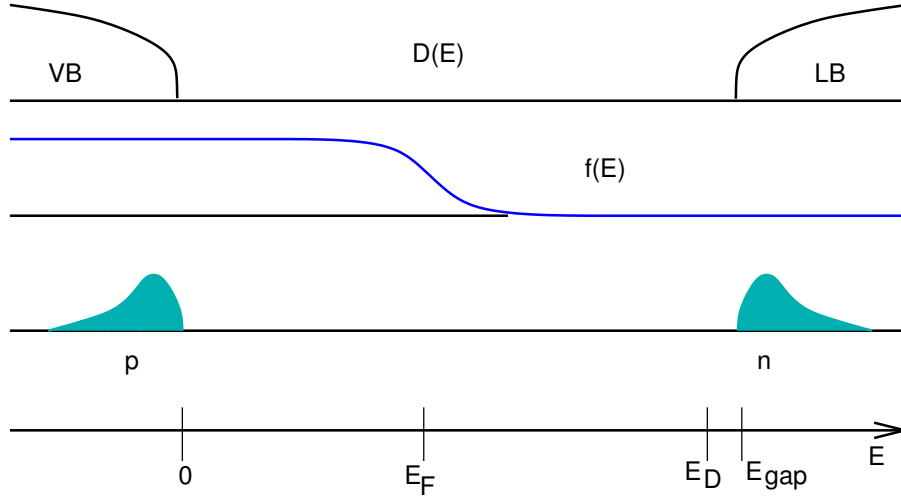


Abbildung 5.2: Die Zustandsdichte in Valenz- (VB) und Leitungsband (LB), in der Mitte die Fermiverteilung der Elektronen, darunter die Zustände, die an der Wechselwirkung teilnehmen können, und ganz unten die Energieskala: Valenzbandoberkante 0, Fermienergie E_F , Donatorniveau E_D und Leitungsbandunterkante=Bandlücke E_{gap} .

Die ^8Li -Atome adsorbieren an der $\text{Si}(111)$ -(7×7)-Oberfläche. Elektronen, die durch ihre begrenzte Aufenthaltsdauer in der Si-Li-Bindung zur Relaxation des ^8Li -Kernspins beitragen, müssen sich also ebenfalls in einer oberflächennahen Schicht endlicher Dicke (L) aufhalten. Um dieser Situation Rechnung zu tragen, ist die Zustandsdichte des Leitungsbands

$$D_{L2}(E) = \frac{m_e^*}{\pi \hbar^2} \quad (5.5)$$

für die hier vorgestellten Berechnungen der Relaxationsrate, die eines zweidimensionalen Elektronengases (Gl. (5.5)) [IBACH und LÜTH 1999, SCHERZ 1999], das in der dritten Raumrichtung senkrecht zur Oberfläche in einen Potentialkasten der Breite L mit unendlich hohen Wänden eingeschlossen ist (Gl. (5.6))

$$D_L(E) = \frac{1}{L} \frac{m_e^*}{\pi \hbar^2} \quad (5.6)$$

[WEINDEL et al. 2004]. Diese Zustandsdichte könnte in den unbesetzten zweidimensionalen Oberflächenzuständen zu finden sein.

Zur Berechnung der Relaxationsrate muß die Zustandsdichte Gl. (5.6) in die Gl. (3.17) mit der Fermikontaktwechselwirkung eingesetzt werden. Da sich die dabei auftretenden Integrale nicht geschlossen lösen lassen, wurde hier das Problem iterativ mit einem Computer gelöst. Ausgehend von $T=0$, wo die Fermienergie in der Mitte zwischen Donatorniveau (E_D) und Leitungsbandunterkante (E_{gap}) liegt, wird

die Temperatur einen Schritt erhöht. Danach wird die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband (negativ), im Valenzband (positiv) und im Dotierniveau (positiv) berechnet, die Neutralitätsbedingung geprüft, das Fermi-niveau in die entsprechende Richtung etwas verschoben und von Neuem die Ladungsträgerkonzentrationen berechnet. Unterschreitet die Abweichung von der Neutralität eine kleine (0,0001 eV) untere Schwelle, bricht der Zyklus ab und die nächste Temperatur wird gesetzt.

Die Lage des Fermi-niveaus bestimmt nach Gl. (3.17) die Relaxationsrate. Mit einer Bandlücke $E_{gap} = 1,2 \text{ eV}$, Dotierenergie $E_D = 1,17 \text{ eV}$ und einer Dotierkonzentration von $n_D = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ergibt sich der in Abb. 5.3 dargestellte Verlauf der Fermienergie und der Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband und daraus die Relaxationsrate in Abb. 5.4 a).

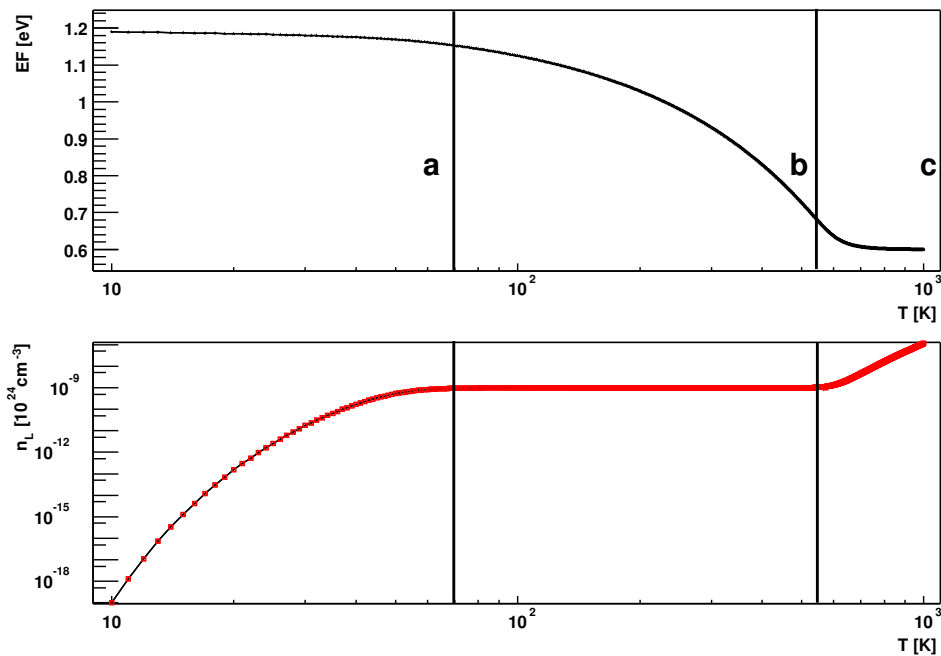


Abbildung 5.3: Die Lage des Fermi-niveaus und die Ladungsträgerkonzentration für moderate n-Dotierung und mit zweidimensionalem Leitungsband. Die eingezeichneten Bereiche sind a) die Störstellenreserve, b) der Erschöpfungsbereich und c) die Eigenleitung.

Abb. 5.4 zeigt, außer der schon erwähnten Relaxationsrate für den Fall eines zweidimensionalen Leitungsbands (in a)), Berechnungen der Relaxationsrate nach dem Modell die den Einfluß der verschiedenen Parameter verdeutlichen sollen. In Abb. 5.4 b) wurden die Zustandsdichten in Leitungsband und Valenzband variiert, dabei bedeutet 2d3d, daß das Leitungsband zweidimensional und das Valenzband dreidimensional angenommen wurde. Um angeregte Zustände des Potentialkastens der Dicke L grob zu berücksichtigen, wurde bei zwei Kurven eine linear in der Energie ansteigende Zustandsdichte (lin) für das Leitungsband eingesetzt. Die Bilder c) und d) stellen die Situation für verschiedene Dotierkonzentrationen und -Energien dar.

In den Lehrbüchern der Festkörperphysik, zum Beispiel in [CHAMBERS 1992],

wird ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration und der Lage des Fermi-niveaus behandelt. Dort wird das Elektronengas im Leitungsband allerdings als Boltzmann-verteilt angenähert. Das macht die auftretenden Gleichungen zwar lösbar, das Problem kann dann aber nur noch abschnittsweise diskutiert werden. Diese Abschnitte sind, soweit sie in Abb. 5.3 zu sehen sind, geordnet nach aufsteigender Temperatur:

- die Störstellenreserve a): ein Teil der Donatoren ist ionisiert und die Ladungsträgerkonzentration im Leitungsband steigt exponentiell an;
- der Erschöpfungsbereich b): die Donatoren sind vollständig ionisiert, im Leitungsband ist die Ladungsträgerkonzentration konstant gleich der Dotierkonzentration.
- die Eigenleitung c): hier werden jetzt auch Elektronen aus dem Valenzband angeregt, die Ladungsträgerkonzentration steigt wieder exponentiell an. Die Fermienergie liegt in der Bandlückenmitte.

In [ABRAGAM 1961] wird das Problem der Relaxation durch Leitungselektronen auch behandelt. Dort wird die Zustandsdichte des Leitungsbandes ebenfalls durch ein nicht entartetes Elektronengas angenähert (Boltzmann-verteilt). Nach Integration der Gleichungen tritt ein Zusammenhang von Relaxationsrate und Ladungsträgerkonzentration zu Tage, der leicht die Konstanz der Relaxationsrate im Erschöpfungsbereich, wie das hier der Fall ist (Abb. 5.3, Abb. 5.4), erklärt.

Für die Beschreibung der Relaxation auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche scheint das Modell aber aus einem Grund leider wenig geeignet zu sein: Das Fermi-niveau an der Si(111)-(7×7)-Oberfläche ist in der Bandlückenmitte fest (0,7 eV über den Valenzbandmaximum), wie experimentell bekannt ist [MÖNCH 1993]. Für das eben beschriebene Modell ist es aber unabdingbar, daß das Fermi-niveau sich anpassen kann.

Dieses Modell bietet allerdings eine konsistente Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten von ^8Li auf der Si(111)(1×1):H-Oberfläche [WEINDEL et al. 2004] und der Si(111)(3×1):Li-Oberfläche [C.BROMBERGER 2003].

5.2.2 Korrelierte Elektronen – Schmale Zustände

Zunächst wird in diesem Unterkapitel ein schematisches Modell zur Zustandsdichte der Si(111)-(7×7)-Oberfläche in der Umgebung des Fermi-niveaus vorgestellt. Das Fermi-niveau wird jetzt wieder als *gepinnt* angenommen. Womit der Temperaturverlauf der ^8Li -Relaxationsrate beschrieben werden kann. Dieses Modell wurde von C. Weindel ([WEINDEL 2000]), aufbauend auf einen von [PERSSON und DEMUTH 1984] gefundenen schmalen Zustand an der Fermienergie, aufgestellt. Die Parameter, die sich aus der Anpassung des Modells an die Daten (Abb. 5.1) ergeben, werden mit entsprechenden Werten aus der Literatur verglichen, bevor sie im Hinblick auf elektronische Korrelationen auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche im Rahmen eines Hubbardmodells diskutiert werden.

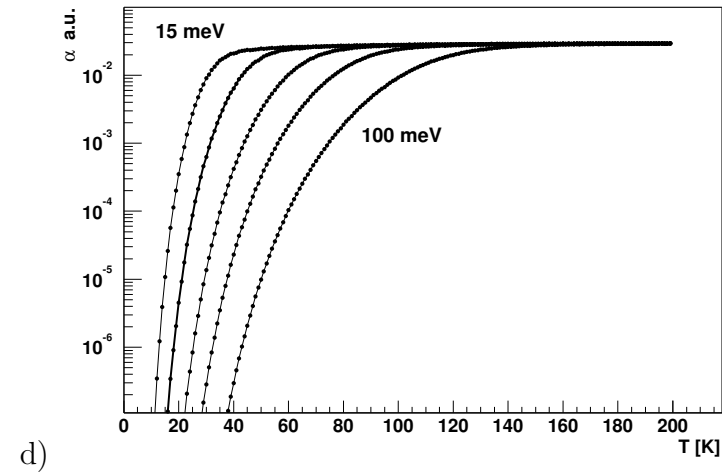
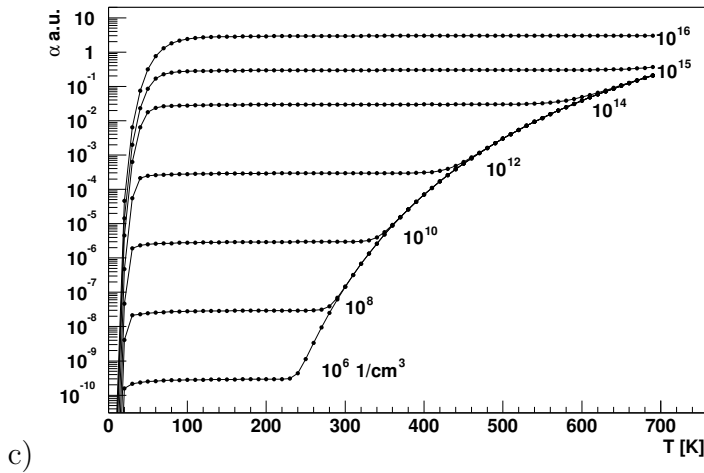
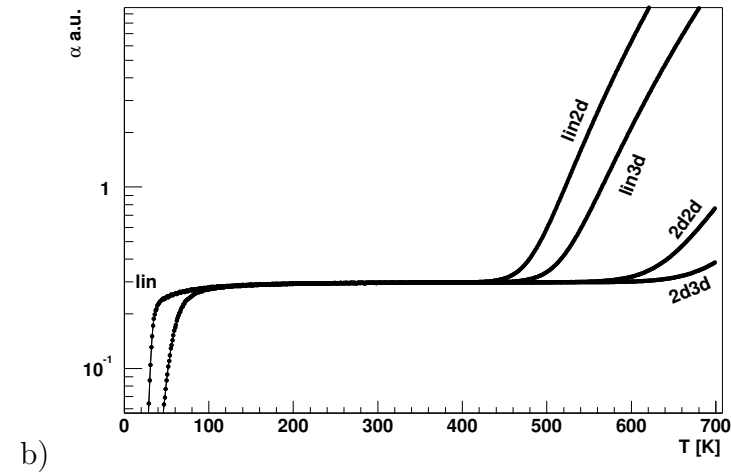
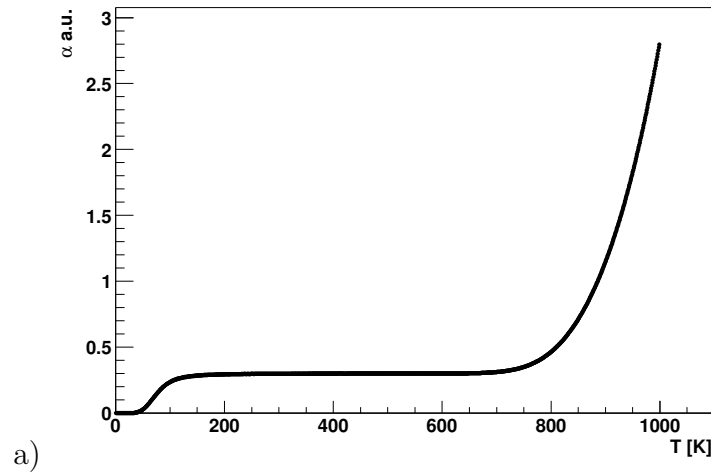


Abbildung 5.4: Die Relaxationsrate errechnet in willkürlichen Einheiten a) mit der Fermienergie aus Abb. 5.3; b) für verschiedene Kombinationen von Leitungs- und Valenzbandzustandsdichten, zwei- und dreidimensional sowie linear in E (berücksichtigt angeregte Zustände); c) für Dotierkonzentrationen von 10^8 bis $10^{16} [1/\text{cm}^3]$; und d) für unterschiedliche Donatorenergien im Bereich von 15 meV bis 100 meV.

Das schematische Modell der Zustandsdichte ist in Abb. 5.5 zu sehen. An der Fermienergie befindet sich ein schmales, halb leeres Band (sb), symmetrisch mit gleicher Breite darüber (ob) und darunter (ub) jeweils ein leeres und ein gefülltes breiteres Band, mit dem Abstand E_{gap} . Die einzelnen Bänder wurden als Gaußkurven angenommen (zum Beispiel das Obere):

$$D_{ob}(E) = \hat{D}_{ob} \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_{ob}} e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{E_{ob} - E}{\sigma_{ob}} \right)^2}, \quad (5.7)$$

mit der Amplitude \hat{D}_{ob} , der Position E_{ob} und der Breite σ_{ob} des Bandes. Die gesamte Zustandsdichte setzt sich aus drei Beiträgen zusammen:

$$D(E) = D_{ob} + D_{sb} + D_{ub} \quad (5.8)$$

Die Relaxationsrate berechnet sich aus Gl. (3.17):

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{2}{3} \mu_0 \gamma_n \gamma_e \right)^2 \frac{\hbar^4}{4} |\Phi(0)|^4 \int D(E)^2 f(E) [1 - f(E)] dE.$$

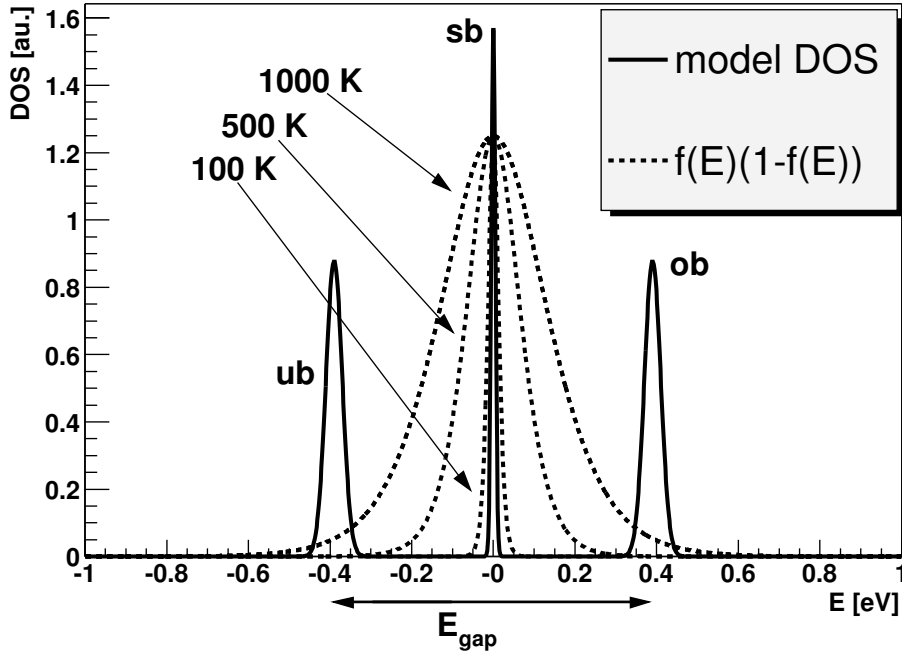


Abbildung 5.5: Modell der Zustandsdichte mit dem schmalen, halbgefüllten Band am Fermi-niveau (sb) und den gefüllten (ub) beziehungsweise leeren (ob) Bändern darunter und darüber. Das Modell ist der besseren mathematischen Handhabbarkeit wegen aus Gaußkurven symmetrisch aufgebaut. Gestrichelt ist der „aufgeweichte“ Rand der Fermi-Verteilung eingezeichnet.

Bei endlichen Temperaturen ist die Fermikante in einem Bereich der Breite $k_B T$ um die Fermienergie aufgeweicht. In diesem Bereich ($f(E)[1 - f(E)]$) liegen bei

der selben Energie besetzte und unbesetzte Zustände vor. Elektronen in diesem Bereich können daher den kleinen Energiebetrag, der zur Spinänderung nötig ist, abgeben oder aufnehmen und so zur Relaxation des ^8Li -Ensembles beitragen. Solange $f(E)[1 - f(E)]$ bei tiefen Temperaturen schmaler als der Zustand an E_F ist ($k_B T < \sigma_{sb}$) (Abb. 5.5), steigt die Relaxationsrate mit der Temperatur an. Überlappt bei mittleren Temperaturen $f(E)[1 - f(E)]$ den zentralen Zustand „vollständig“ ($\sigma_{sb} < k_B T < E_{gap}$), ist das Integral in Gl. (3.17) und damit die Relaxationsrate konstant. Erst bei höheren Temperaturen ($k_B T \geq E_{gap}$) steigt die Relaxationsrate wieder an, da jetzt auch Elektronen in den äußeren Bändern an der Relaxation teilnehmen können.

In Abb. 5.6 ist gezeigt, wie sich die Variation der Parameter der Modellzustandsdichte auf die Relaxationsrate auswirkt. Die Breite des zentralen Bandes bestimmt, ab welcher Temperatur die Relaxationsrate konstant wird (Abb. 5.6 a)). Die tatsächliche Beobachtung dieses Anstiegs bei tiefen Temperaturen hätte eine wesentlich genauere Bestimmung der Breite erlaubt. Leider konnten die dazu nötigen Temperaturen auch durch die Heliumkühlung nicht erreicht werden, so daß der Wert in Tabelle 5.1 genaugenommen nur eine Obergrenze für die Breite ist. Die Anzahl der Elektronen im mittleren Band legt den Betrag, bei dem die Relaxationsrate konstant wird, fest. Die Anzahl der Elektronen in einem Band berechnet sich nach Gl. (5.4) mit der entsprechenden Zustandsdichte. In Abb. 5.6 b) ist die Relaxationsrate für verschiedene Beträge der Zustandsdichte gezeichnet. Die Breite der Bandlücke E_{gap} ist für das Verhalten bei hohen Temperaturen verantwortlich. Bei kleiner Bandlücke steigt die Relaxationsrate früher an als bei einer größeren (Abb. 5.6 c)). Die Relaxationsrate ist, nach Beiträgen vom inneren und den äußeren Bändern getrennt, in Abb. 5.6 d) aufgetragen.

Die Anpassung der Parameter der Modellzustandsdichte an die Messung (Abb. 5.1) ergibt eine sehr gute Übereinstimmung, wie in Abb. 5.7 zu sehen ist. Die Parameter sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Es ist darauf hinzuweisen, daß der von dem Modell vorhergesagte Anstieg der Relaxationsrate bei tiefen Temperaturen, trotz der, im Vergleich zu [WEINDEL 2000] durch Heliumkühlung um 50 K verringerten Minimaltemperatur, nicht beobachtet werden konnte. Die Breite $\sigma_{sb} = (5,16 \pm 2,32)$ meV des schmalen Bandes an der Fermienergie ist daher als Obergrenze der tatsächlichen Breite anzusehen. Diese Grenze konnte gegenüber derjenigen aus [WEINDEL 2000] um 13 meV gesenkt werden.

Parameter	Wert	Fehler	
E_{gap}	576	65	meV
σ_{sb}	5,16	2,32	meV
$\sigma_{ob} = \sigma_{ub}$	104	32	meV
\hat{D}_{sb}	0,013	0,004	eV ⁻¹
$\hat{D}_{ob} = \hat{D}_{ub}$	0,45	0,21	eV ⁻¹

Tabelle 5.1: Parameter der Anpassung wie in Abb. 5.7.

Es besteht ebenfalls eine gute Übereinstimmung der Parameter mit experimentellen und theoretischen Arbeiten, die eine dem schematischen Modell Abb. 5.5 ähn-

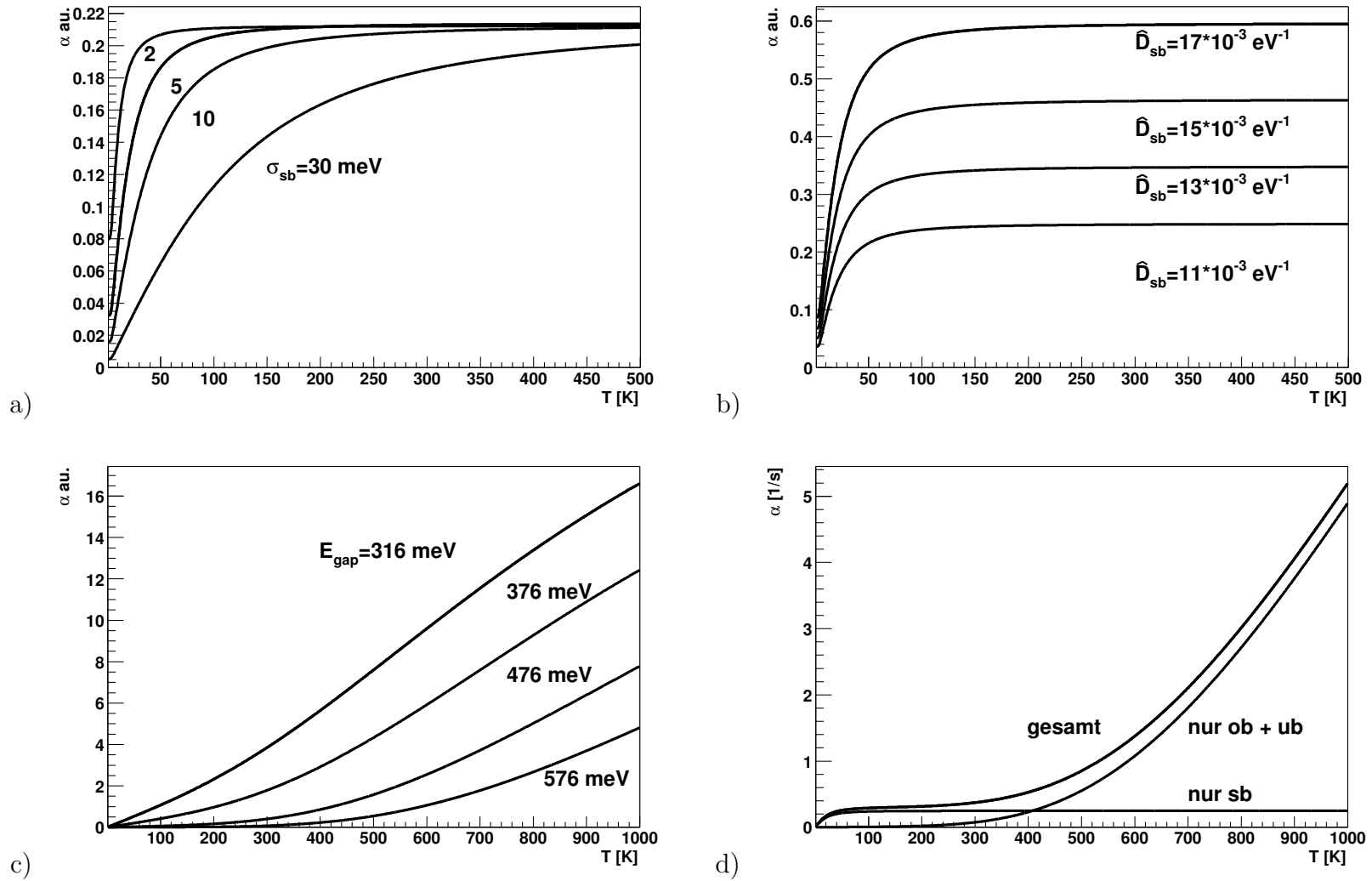


Abbildung 5.6: Der Verlauf der Relaxationsrate für a) verschiedene Breiten des Zustands am Fermi-niveau (Abb. 5.5), die Normierung wurde angepaßt, damit bei 500 K die Relaxationsraten gleich sind; b) von unten nach oben, zunehmende Zustandsdichte im Zustand am Fermi-niveau; c) von links nach rechts breiter werdendem Abstand der äußeren Hubbardbänder (ub;ob); die Beiträge der Äußeren Bänder und des Zustands in der Mitte zur Relaxationsrate einzeln und ihre Summe ist in d) dargestellt.

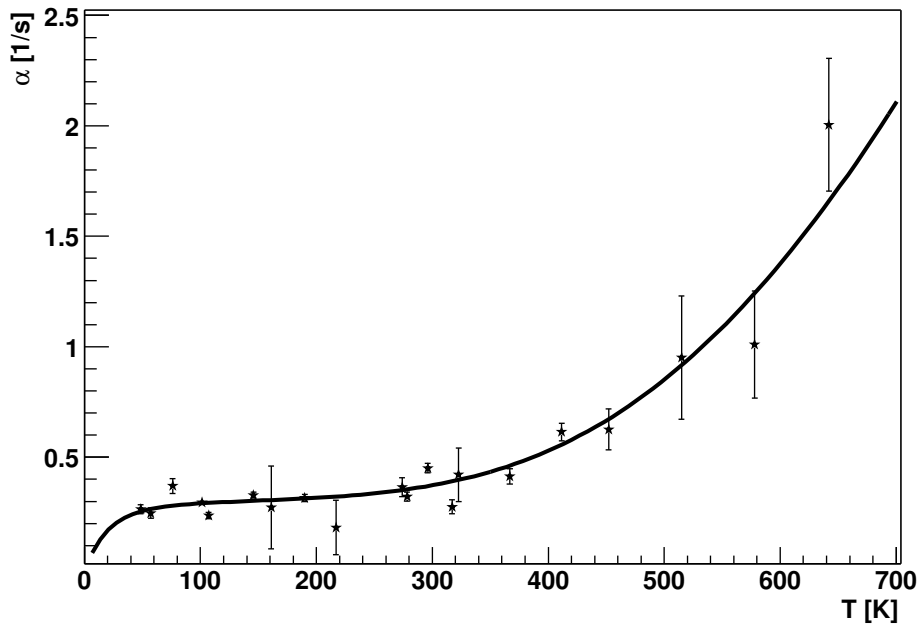


Abbildung 5.7: Anpassung des Modells nach Abb. 5.5 an die Relaxationsrate von ^8Li auf der $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ -Oberfläche bei $B=0,8$ T (Abb. 5.1).

liche Zustandsdichte vorhersagen. [PERSSON und DEMUTH 1984] interpretieren ihre EELS-(*electron energy loss spectroscopy*)-Untersuchungen so, daß ein 2 meV schmales halbgefülltes Band an der Fermienergie in einer nur 80 meV breiten Bandlücke liegt. Rastertunnelspektroskopie [HAMERS et al. 1986] liefert Hinweise auf eine etwa 300 meV breite Bandlücke an der Oberfläche um das Fermi-niveau. Eine noch etwas breitere Bandlücke von 350 meV finden [UHRBERG et al. 1998] in PES (*photo emission spectroscopy*)-Experimenten, wobei hier aufgrund von Aufladungseffekten an der Oberfläche durch den Photonenbeschuß die Position des Fermi-niveaus nicht allzugut bekannt ist. Eindeutige Aussagen zur Zustandsdichte an E_F werden in den beiden vorausgegangenen Veröffentlichungen nicht getroffen. Theoretische Berechnungen der Zustandsdichte der $\text{Si}(111)-(7 \times 7)$ -Oberfläche um das Fermi-niveau mit einer um Korrelationseffekte der Elektronen erweiterten Dichtefunktionaltheorie sagen einen wenige meV breiten Zustand an der Fermienergie in einer 230 meV breiten Bandlücke voraus (Abb. 5.8) [ORTEGA et al. 1998]. Auf diese Rechnungen und ihre Interpretation wird weiter unten noch genauer eingegangen. Obwohl in [LOSIO et al. 2000] ein breites ($\approx 0,28$ meV) parabolisches Band, das E_F kreuzt, als Ergebnis der winkelaufgelösten PES-Messungen favorisiert wird, können die Autoren eine Situation wie Abb. 5.5 nicht ausschließen, da auch bei ihnen Aufladungseffekte die Lage des Fermi-niveaus verschieben. Für diese Alternative geben sie als Breite der Bandlücke 100 meV und für die Breite des Zustands am Fermi-niveau 2 meV an. Insgesamt passen die Ergebnisse dieser Arbeit sehr gut in den Kontext der oben genannten Veröffentlichungen. Herauszustellen ist, daß die β -NMR mit ihrer nur durch die Oberflächentemperatur begrenzten Auflösung am Fermi-niveau (Gl. (3.17)) be-

sonders geeignet ist die Breite des Bandes bei E_F zu messen.

Zur Interpretation der Parameter aus Tabelle 5.1 im Hinblick auf die elektronische Struktur der Si(111)-(7×7)-Oberfläche muß man über das Einteilchenbild, das uns in Kapitel 4 noch gute Dienste geleistet hat, hinaus gehen und Vielteilcheneffekte berücksichtigen. Berechnungen der Zustandsdichte von Halbleitern mit Dichtefunktionaltheorie zeigen allgemein eine zu schmale Bandlücke und unterschätzen die Bindungsenergien gefüllter Zustände [BLASE et al. 1994]. Die explizite Aufnahme von Lokalisierung oder Korrelation der Elektronen, zum Beispiel durch einen Hamiltonoperator wie Gl. (5.9) [ORTEGA et al. 1998] führen zu einer wesentlich verbesserten Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment.

Dichtefunktionalrechnungen zur elektronischen Struktur der Si(111)-(7×7)-Oberfläche in der Nähe von E_F ergeben 12 Bänder, die sich von den Adatom-dbs ableiten und fünf Elektronen enthalten ([ORTEGA et al. 1998]). Die Zustände an den Restatomen und dem *corner hole* liegen sehr tief in der Energie (mehr als 0,6 eV unter E_F) und sind doppelt besetzt. Das unterste der 12 Bänder ist ebenfalls doppelt besetzt. Die übrigen drei Elektronen verteilen sich auf vier Bänder innerhalb von 100 meV um E_F .

Die Vielteilchen- und Korrelationseffekte werden anhand des Hubbard-Hamilton-Operators

$$\mathcal{H} = \underbrace{\sum_{i,\sigma} \epsilon_i \hat{n}_{i,\sigma} + \sum_{i,j,\sigma} t_{ij} \hat{c}_{i,\sigma}^\dagger \hat{c}_{j,\sigma}}_{\text{Einteilchen}} + \underbrace{\sum_i U \tilde{n}_{i\uparrow} \tilde{n}_{i\downarrow} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, \sigma \sigma'} J_{ij} \tilde{n}_{i,\sigma} \tilde{n}_{j,\sigma'}}_{\text{Vielteilchen}} \quad (5.9)$$

analysiert. Im einzelnen ist ϵ_i die Energie der Adatom *dangling bond* Zustände i , t_{ij} das Hüpfmatrixelement (in Abb. 4.2 $t_{(R,D)}$ und s genannt), U die *intrasite* Coulombwechselwirkung an einem Platz und J_{ij} die *intersite* Coulombwechselwirkung zwischen Platz i und j . \hat{n}, \hat{c} sind der Anzahloperator beziehungsweise der Vernichtungsoperator für die entsprechenden Zustände, und die $\tilde{n}_{i,\sigma} = \hat{n}_{i,\sigma} - n_0$ beschreiben Elektronenfluktuationen bezüglich der durchschnittlichen Besetzung n_0 . σ, \uparrow und \downarrow stehen für den Elektronenspin. Die ersten beiden Terme treten schon im Einteilchenbild auf, die zweiten beiden beinhalten die Vielteilcheneffekte. Der Wert, den die LDA-Rechnungen [ORTEGA et al. 1998] für das U der Adatom *dbs* ergeben, ist mit 1,4 eV viel größer als die Breite der Bänder (0,1 eV), ein starker Hinweis auf die Bedeutung von Korrelationseffekten.

Im Grundzustand des Hamiltonoperators Gl. (5.9) befinden sich drei Elektronen im Adatomring um das *corner hole* und zwei in den Adatomdimern. Diese Konfiguration ist dreifach entartet durch die unterschiedlichen Möglichkeiten, die Adatomdimere zu besetzen (A in Abb. 5.8 d)). Diese Entartung ist für die metallischen Eigenschaften der Si(111)-(7×7)-Oberfläche verantwortlich. Elektronenübergänge aus dem Grundzustand von den Ringen in die Dimere und umgekehrt erzeugen die Niveaus B1 (gefüllt ~ -95 meV) und C1 (leer ~ 125 meV) in Abb. 5.8 a). Die Übergangsmatrixelemente zwischen den Adatomen der Ringe $t_R = -85$ meV und denen der Adatomdimere $t_D = -68$ meV sind mehr als doppelt so groß wie das zwischen den Ringen und den Adatomdimern $s = 25$ meV ([ORTEGA et al. 1998]). Durch diese schwache Wechselwirkung verhalten sich die Ringe wie periodische Störstellen,

mit einem Donator- und einem Akzeptorniveau, im metallischen Hintergrund der delokalisierten Elektronen in den Adatomdimeren. Elektronenfluktuationen durch die Kopplung s dieser Niveaus an die zwei „Leitungselektronen“ erzeugen eine schmale Resonanz in der Zustandsdichte an E_F (Abb. 5.8 b) Rings $s \neq 0$). Diese Resonanz zusammen mit dem Akzeptor- (C_1) und dem Donatorniveau (B_1) können mit den Bändern aus dem schematischen Modell identifiziert werden.

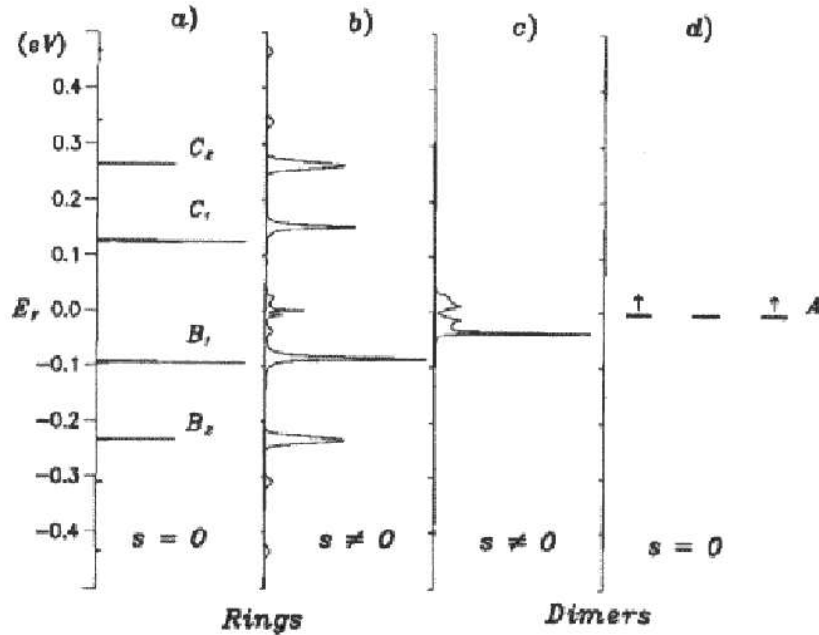


Abbildung 5.8: Zustandsdichte für die Si(111)-(7×7)-Oberfläche aus [ORTEGA et al. 1998]. Außen ist jeweils der Fall dargestellt, daß es keinen Austausch von Elektronen zwischen Ringen und Dimeren aus Abb. 4.2 gibt. In der Mitte ist der Austausch möglich; d.h. das Austauschintegral $s \neq 0$. Die Zustände, die sich in b) aus B_1 und C_1 ergeben, werden mit **ub** beziehungsweise **ob** und die Resonanz an E_F mit **sb** aus Abb. 5.5 identifiziert.

In einem sehr stark vereinfachten Bild, wie es für magnetische Fremdatome in einem unmagnetischen Wirtsmetall gebraucht wird [ZIMAN 1972], ist das Auftreten der Resonanz in der Zustandsdichte am Fermi-niveau ohne höhere Ordnungen Störungsrechnung in Vielteilchen-Theorie zu verstehen (Abb. 5.9). Ausgangspunkt sind Zentren mit lokalisierten Niveaus (die magnetischen Atome; hier die Adatomringe) in einem Bad von Leitungselektronen (das Metall mit quasifreien Elektronen in Blochzuständen im Leitungsband; hier die Elektronen in den Adatomdimeren). Ein einfachbesetztes Niveau (E) ist der Grundzustand und liegt unterhalb von E_F (Donatorniveau -95 meV [ORTEGA et al. 1998]). Für die doppelte Besetzung des Niveaus ist die Energie U aufzuwenden, das entsprechende Niveau liegt bei $E+U$ über E_F (Akzeptorniveau +125 meV). Eine Wechselwirkung s zwischen den Elektronen aus den Niveaus und den Leitungselektronen verschmiert als Störung die zunächst scharfen Niveaus (Lebensdauer-verbroadening). Sie ist aber auch für die Resonanz

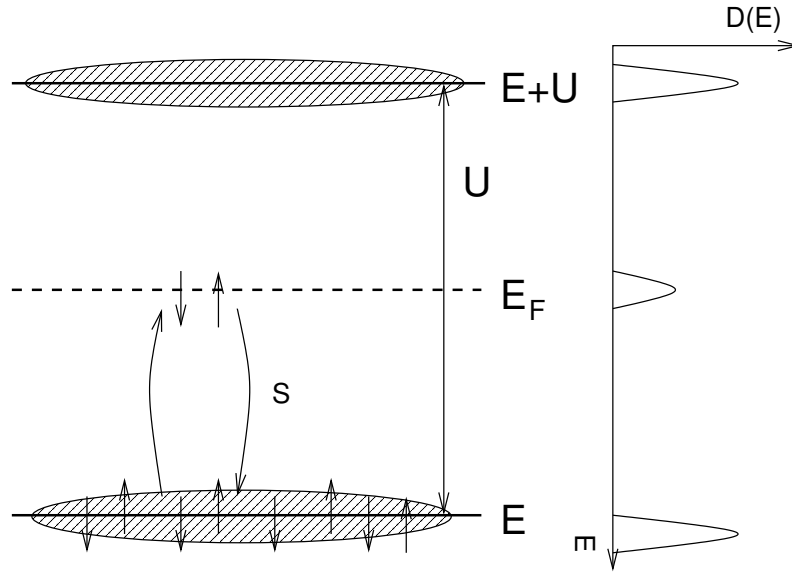


Abbildung 5.9: Ein einfaches Bild zum Ursprung der Resonanz in der Zustandsdichte an E_F

in der Zustandsdichte an E_F verantwortlich. Das kommt daher, daß der durch s vermittelte Austausch von Elektronen aus dem Niveau und dem Leitungsband nur mit Elektronen an E_F möglich ist. Dieser Austausch erzeugt die Zustandsdichte am Fermi-niveau.

Betrachtungen an einem allgemeinen Modellsystem in Form eines quadratischen Gitters halbgefüllter Zustände [POU et al. 2000] zeigten den Zusammenhang zwischen der Stärke der Korrelationen, ausgedrückt durch den Quotienten von Coulombabstoßung U und Austauschwechselwirkung S (in Abb. 5.10 mit T bezeichnet) und der Breite des zentralen schmalen Bands an E_F (siehe Abb. 5.10). Mit zunehmender Stärke der Korrelationen bildet sich zuerst aus der metallisch beginnenden Zustandsdichte (oben; $U/T=0$) der zentrale Zustand bei E_F aus, wobei die Elektronen immer stärker lokalisiert sind. Um ihn herum öffnet sich eine Bandlücke, der Zustand wird immer schmaler und verschwindet zwischen $U/T=13$ und $13,5$. Das System ist dann ein sogenannter Hubbard-Isolator.

Vergleicht man die Zustandsdichte des Modells in Abb. 5.5 und die errechnete Zustandsdichte (Abb. 5.8 b)) für die Si(111)-(7×7)-Oberfläche mit Abb. 5.10, ist die größte Ähnlichkeit bei $U/T=13$ festzustellen. Abb. 5.5 könnte somit eine Momentaufnahme der Zustandsdichte kurz vor dem eigentlichen Übergang zum Isolator sein. Interessant daran ist, daß dies möglicherweise der erste Hinweis auf einen solchen „Hubbard-Metall-Isolator-Übergang“ in einem „natürlichen“ System [KROHA 2003] ist (im Gegensatz zu künstlich erzeugten Quantenpunkten, oder theoretischen Modellen).

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate von ^8Li adsorbiert auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche, insbesondere die Konstanz der Relaxationsrate zwischen 50 K und etwa 400 K, wird hervorragend durch die Modellzustandsdichte aus Abb. 5.5 beschrieben. Das Auftreten des sehr schmalen Bands an der Fermienergie innerhalb

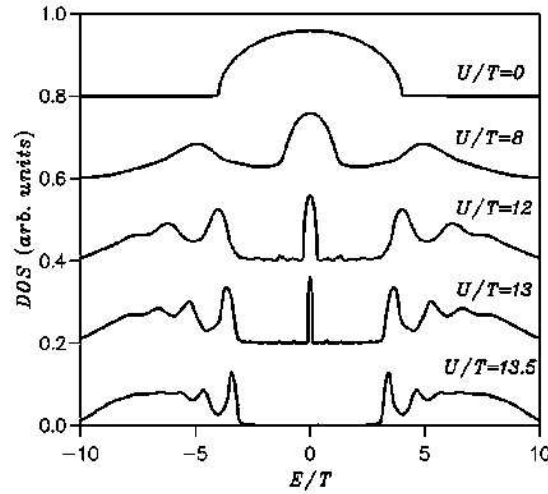


Abbildung 5.10: Rechnungen zum Metall-Isolator-Übergang (Abb. 9 aus [POU et al. 2000]). Von oben (Metall) nach unten nimmt die Stärke der Korrelationen zu. Die Parameter sind die *onsite* Coulombwechselwirkung U und das Hüpfmatrixelement T .

der Bandlücke erklärt sich aus Vielteilcheneffekten, die zu Korrelationen der Elektronen in den zum Teil gefüllten Zuständen an den Adatomen auf der Oberfläche führen. Diese Korrelationen treiben einen Metall-Isolator-Übergang, der hier in einer Momentaufnahme beobachtet wurde.

5.3 Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate

Um festzustellen, ob die Relaxationsrate auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche diffusionsbedingte Anteile enthält, kann man nach Kapitel 3.2.2 die Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate untersuchen. Liegt Relaxation durch Diffusion vor, ist für Temperaturen unterhalb der Diffusionsresonanz (Gl. (3.28)) eine Auftragung von α gegen $1/B^2$ zweckmäßig, da in diesem Fall $\omega_L \tau_c \gg 1$ ist und so $1/T_1 \propto 1/\omega_L^2 \propto 1/B^2$ wird. Aus der Steigung einer Ausgleichsgeraden an die Daten (nicht gezeigt, Abb. 5.11) erhält man die Aktivierungsenergie der Diffusion, der Abszissenabschnitt kommt von elektronischen Relaxationsprozessen. Die entsprechende Messung ist in Abb. 5.11 dargestellt. Die Kreise (101 K) und Quadrate (278 K) beziehen sich auf Proben, die nach der Methode aus Kapitel 4.2 präpariert wurden. Der mit „278 K trocken“ bezeichnete Datensatz stammt von einer Oberfläche, bei der das noch mit der ursprünglichen Oxidschicht bedeckte Silizium direkt ins UHV eingeschleust und anschließend das Oxid thermisch entfernt wurde. Dabei bildete sich gleichzeitig eine Si(111)-(7×7)-Oberfläche. Diese Messung wurde zum Vergleich mit den glatten, naßchemisch vorbehandelten Oberfläche durchgeführt. Die Oxid-Silizium-Grenzfläche, die hier freigelegt ist, ist im allgemeinen recht rau. Dieser für die Adsorbatdiffusion normalerweise bedeutsame Unterschied der Oberflächen ist in den Relaxationsraten nicht zu erkennen.

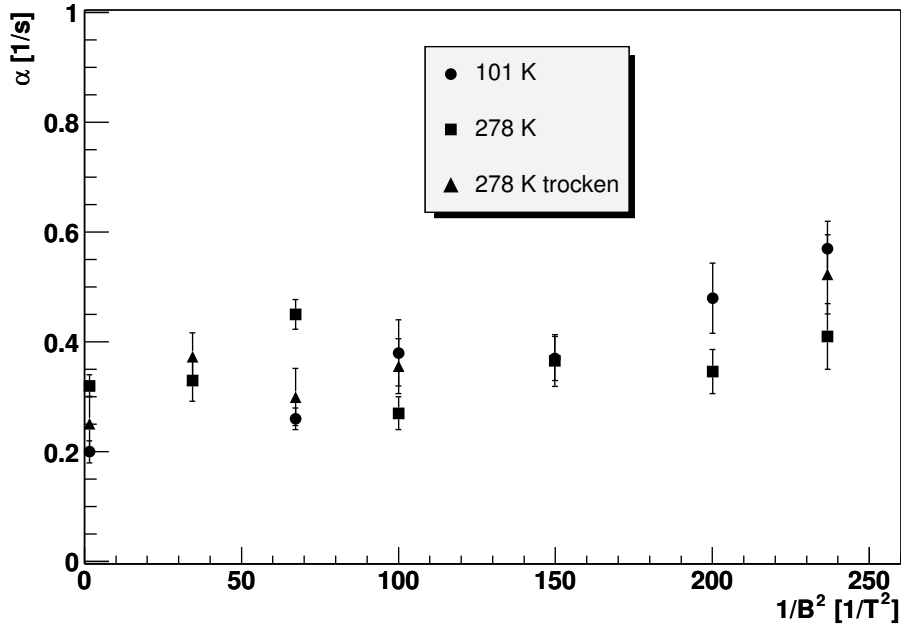


Abbildung 5.11: Relaxationsrate als Funktion des äußeren Magnetfeldes für verschiedene Temperaturen und Präparationen, siehe Text.

Die Daten (Abb. 5.11) zeigen keine deutliche $1/B^2$ -Abhängigkeit. Zusammen mit der Konstanz der Relaxationsrate in Abb. 5.1 bis etwa 400 K legt dies nahe, daß Diffusion in diesem Temperaturbereich auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche für die hier untersuchte Kernspinrelaxation keine wesentliche Rolle spielt.

Aus den Daten läßt sich aber zumindest eine untere Grenze für die Aktivierungsenergie der Diffusion ableiten. Mit einer großzügig angenommenen Steigung von $2 \times 10^{-3} \text{ T}^2/\text{s}$ für den 278 K Datensatz ergibt sich E_{Diff} etwa zu 0,5 eV. Dies paßt auch gut zu einer alternativen Abschätzung, daß in Abb. 5.1 bei 400 K der diffusive Anteil in der Relaxationsrate nicht größer als 0,1 sein kann, ohne als eigener Beitrag aufzufallen. Für diese Betrachtungen wurde davon ausgegangen, daß $\omega_L \tau_c \gg 1$ ist, was bei einer Aktivierungsenergie von 0,5 eV auch zutrifft. Bei einer ähnlichen Abschätzung erhält [JÄNSCH 2000] eine Aktivierungsenergie von 0,8 eV. Zum Vergleich wird für Wasserstoff eine Energieschwelle für Hüpfdiffusion von fast 2 eV angegeben [LO et al. 1997].

Aus der Magnetfeldabhängigkeit der Relaxationsrate von ^8Li auf Si(111)-(7×7) konnte zusammen mit der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate eine Untergrenze für die Aktivierungsenergie der Diffusion von 0,5 eV bestimmt werden.

Kapitel 6

Der elektrische Feldgradient auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen

Die im folgenden vorgestellten Messungen zur Bestimmung des elektrischen Feldgradienten (EFG) an ^8Li adsorbiert auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche unterscheiden sich erheblich von denen zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationsrate. Während man im ersten Fall die Polarisierung des ^8Li -Ensembles durch Übergänge zwischen den m-Kernspinunterzuständen durch resonante Hochfrequenzabsorption zerstört, beobachtet man im zweiten Fall den freien Zerfall der Polarisierung aufgrund von fluktuierenden Wechselwirkungen zwischen Sonde und Oberfläche. Diese tragen im ersten Fall nur zur Verbreiterung der Linien bei.

6.1 Messung

Der elektrische Feldgradient wird durch resonante Hochfrequenzabsorption bestimmt. Die Reihenfolge der Absorptionslinien für positive und negative Polarisierung des ^8Li -Ensembles gibt das Vorzeichen und ihr Abstand den Betrag des EFG an (Abb. 3.1). Als Signal dient die Abnahme des integrierten Effekts. Da die Polarisierung während der Stunden dauernden Messungen schwankte, ist in Abb. 6.2 und Abb. 6.3 der Effekt mit eingestrahelter HF auf den Effekt ohne HF normiert. Zudem mußte das Magnetfeld nach

$$B_0 = -6,14133 \cdot 10^{-4}T + 0,9986B_V - 3,8950 \cdot 10^{-3}B_V^2T^{-1} \quad (6.1)$$

[KÜHLERT 2003] korrigiert werden, da sich die Probe an einem anderen Ort als die Hallsonde des Regelkreises der Magnetsteuerung befand (B_0 : Feld am Probenort; B_V : Wert der Feldstärke am Steuergerät).

Abbildung (6.1) zeigt ein Blockdiagramm des Aufbaus zur Erzeugung des Wechselfeldes am Probenort. Von einem Signalgenerator (HP 33120 A) wurde zunächst eine schwache, sinusförmige Wechselspannung erzeugt, die Amplitude betrug 0,8 V von Spitze zu Spitze. Die Frequenz (ν_L) betrug ca. 5 MHz und wurde noch sägezahnförmig mit einer Periode von 10 ms frequenzmoduliert, um ^8Li -Kerne mit leicht

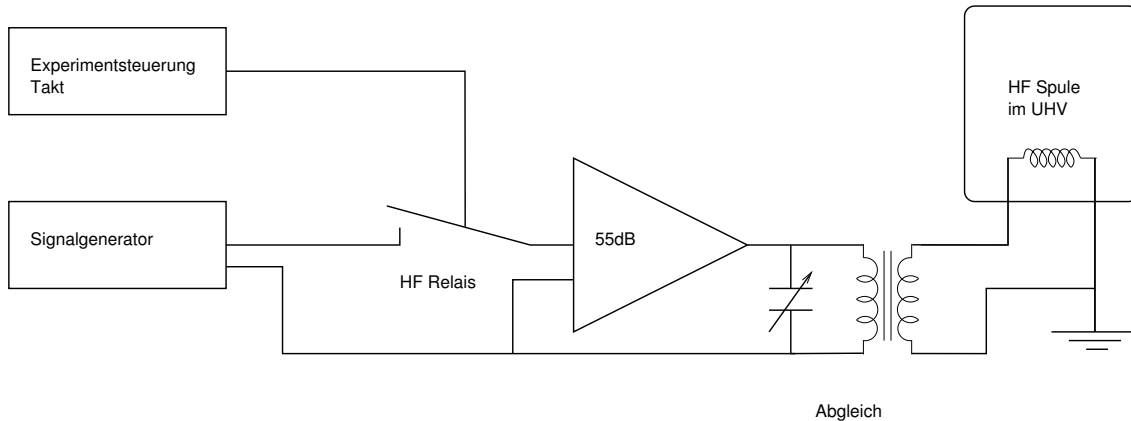


Abbildung 6.1: Blockdiagramm der Hochfrequenzschaltung

verschobener Larmorfrequenz zu erreichen. Diese Verschiebung rührt von Unterschieden in der lokalen Umgebung der Sonden her. Die genaue Frequenz der eingespeisten Wechselspannung hängt von der Einstellung des Impedanzabgleichs an die Senderspule im Vakuum ab. Das B-Feld wurde im Bereich um 0,84 T herum variiert, um die Resonanzen von ^8Li aufzufinden. Die Modulationsbreite ist mit 40 kHz kurz vor der Sättigung gewählt. Abb. 6.2 zeigt das Experiment zur Bestimmung der optimalen Modulationsbreite, aufgetragen ist der normierte integrierte Effekt über der Modulationsbreite. Entsprechende Experimente mit Variation der Amplitude und folglich mit unterschiedlicher Leistung des Signals wurden in Parallelexperimenten auf der $\text{Si}(111)-(1\times 1):\text{H}$ -Oberfläche durchgeführt und die dort gefundene Amplitude übernommen [KÜHLERT 2003]. Ein Hochfrequenzrelais diente zum Austasten des Signals während der Meßphase, um Übersprecher auf die Datenaufnahme zu vermeiden. Das Relais wurde vom Rechner der Datenaufnahme synchron zum Meßtakt gesteuert. Diese Komponenten befanden sich an der Datenaufnahme (Abb. 2.1). Am Experimentierplatz durchlief das Signal einen 55 dB HF-Verstärker und erreichte typisch 18 W am Ausgang. Als Impedanzabgleich diente eine Schaltung aus verschiedenen, zum Teil verstellbaren Kondensatoren und einem dazu parallel geschalteten Transformator, um 50 Ω Wirkwiderstand am Ausgang des Verstärkers zu erreichen. Im Betrieb lag das Stehwellenverhältnis von eingespeister zu reflektierter Leistung typisch bei 30:1.

Gegenüber den Relaxationsmessungen aus Kapitel 5 war auch das Zeitschema ein anderes. Nun war 0,5 s lang der Ionenstrahl auf das Target gerichtet, der Thermalisierer wurde gefüllt, die Oberfläche belegt und die Hochfrequenz auf die Probe gestrahlt. In der folgenden halben Sekunde wurde der Ionenstrahl vom Chopper abgelenkt, die HF ausgetastet und es wurde die Asymmetrie gemessen. Um durch den schnellen Wechsel von Oberfläche Belegen und Messen den Atomstrahlshutter nicht zu beschädigen, war er durch einen Dauermagneten in der offenen Stellung festgehalten. Dadurch gelangten aber auch polarisierte ^8Li Atome während der Meßphase auf die Oberfläche, die nicht der HF ausgesetzt waren. So wurde das Minimum im integrierten Effekt systematisch zu flach.

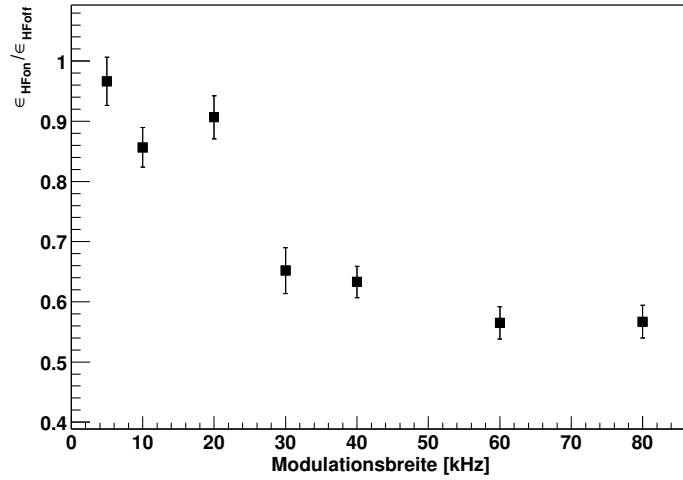


Abbildung 6.2: Abnahme des Effekts als Funktion der Modulationsbreite (Si(111)-(7×7), $B=0,8382$ T, $T=100$ K)

6.2 Berechnung des EFG

Abb. 6.3 zeigt β -NMR-Spektren von ^8Li adsorbiert auf Si(111)-(7×7). Aufgetragen ist der normierte integrierte Effekt über dem Frequenzabstand von der Larmorfrequenz ν_L . Die Messungen fanden bei einer Temperatur von 100 K und einem Magnetfeld bei ν_L von $B_0 = 0,8382$ T statt. Der obere Graph zeigt ein Spektrum, in dem das ^8Li -Ensemble mit positiver Polarisation präpariert wurde, das untere eines mit negativ polarisiert präpariertem ^8Li -Ensemble. Die grauen Kurven sind Gaußkurven, die an die Datenpunkte der Absorptionslinien angepaßt wurden.

Aus der Lage der Resonanzabsorptionslinien für positive und negative Polarisation (Abb. 6.3) bestimmt sich nach Gl. (3.10) und Abb. 3.1 das Vorzeichen des elektrischen Feldgradienten V_{zz} für ^8Li adsorbiert auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche. Aus den Parametern der Gaußkurven (Tabelle 6.1) wurde die Lage relativ zur Larmorfrequenz von ^8Li und die Breite der Linien entnommen. Im vorliegenden Fall ist der EFG positiv ($V_{zz} > 0$). Eigentlich erwartet man vier Linien, für jeden $\Delta m \pm 1$

Positive Polarisation		
Mittenfrequenz	$0,17 \pm 0,56$	kHz
Breite	$12,02 \pm 0,77$	kHz
Negative Polarisation		
Mittenfrequenz	$-3,41 \pm 0,91$	kHz
Breite	$12,44 \pm 1,05$	kHz

Tabelle 6.1: Parameter der Gausskurven aus Abb. 6.3, die Mittenfrequenzen sind Relativ zur Larmorfrequenz von ^8Li angegeben

Übergang eine. Da aber mit 40 kHz Frequenzmodulation gemessen werden mußte, um eine deutliche Resonanz zu sehen, sind alle Übergänge gemischt. Für einen

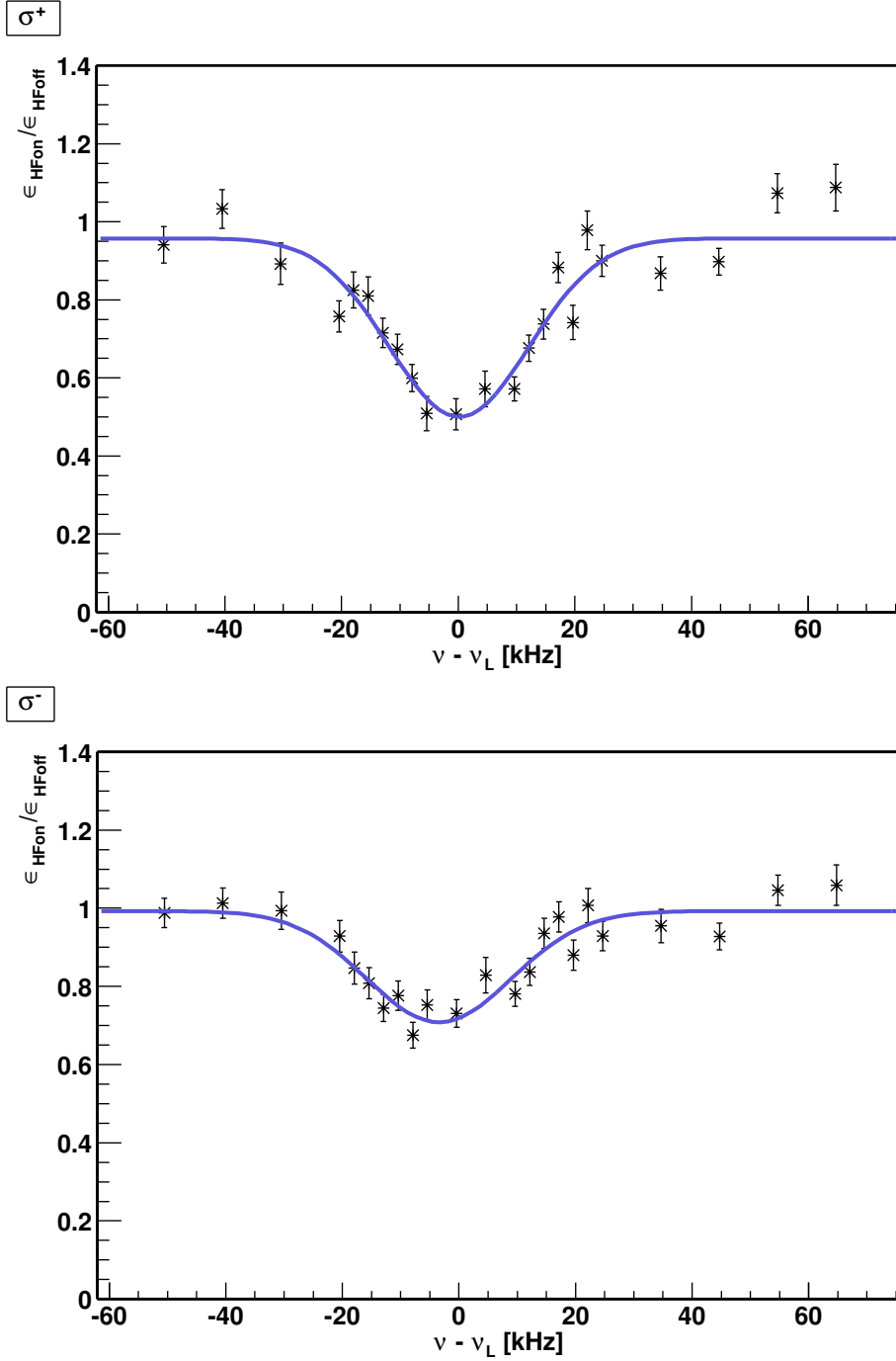


Abbildung 6.3: β NMR-Spektren von der Si(111)-(7 \times 7)-Oberfläche bei 100 K, die Frequenzmodulation betrug 40 kHz. Das obere Spektrum ist mit positiver, das untere mit negativer Polarisation aufgenommen. ($B_0 = 0,8382$ T)

Feldgradienten von $5 \cdot 10^{15} \text{V/cm}^2$ (gemessen mit ^6Li adsorbiert auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche [KLEINE 1998]) ergibt Gl. (3.10) einen Frequenzunterschied für Übergänge aus den äußeren Niveaus von 6,6 kHz. Das ist wesentlich kleiner als der Frequenzhub der Modulation, so daß alle Übergänge gemischt werden. Daß überhaupt eine so starke Modulation nötig ist, ist ein Hinweis auf eine Verteilung unterschiedlicher EFGs, möglicherweise durch unterschiedliche Adsorptionsplätze auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche. Die ex-situ Wasserstoffterminierung von Silizium(111)-Oberflächen ist aber bekannt dafür, sehr homogene Oberflächen zu erzeugen (Kapitel 4), diese Homogenität sollte sich auch auf die Si(111)-(7×7) vererben, die aus der wasserstoffterminierten Si(111)(1×1):H hervorgeht. Für die β -NMR erwartet man wegen der gleichen Sondenumgebungen eigentlich schmale Linien. Eine geringere Magnetfeldhomogenität als in [DELLEMAN 1998] angegeben könnte auch Ursache der Breite sein. In [DELLEMAN 1998] wurde der Magnet ohne Detektorkammer und Manipulator vermessen. Obwohl nur „unmagnetische“ Materialien in dem Bereich eingesetzt wurden, ist ein gewisser Einfluß auf das Magnetfeld nicht auszuschließen.

Aus der Differenz der Mittenfrequenzen (Tabelle 6.1) läßt sich nur eine untere Schranke für den EFG von ^8Li adsorbiert auf einer Si(111)-(7×7)-Oberfläche bei 100 K angeben, da der Frequenzabstand der Linien durch die Mischung zu klein erscheint. Der Frequenzabstand beträgt $\Delta\nu = (3,58 \pm 1,47) \text{ kHz}$, was auf $\tilde{V}_{zz} > (2,44 \pm 0,55) \cdot 10^{15} \text{V/cm}^2$ führt. Vorzeichen und Betrag von \tilde{V}_{zz} sind konsistent mit den schon oben erwähnten Messungen von H. Kleine ([KLEINE 1998]).

Dennoch kann zumindest aus dem positiven Vorzeichen Information über mögliche Adsorptionsgeometrien gezogen werden. Der Feldgradient spiegelt die Ladungsdichte $\rho(r)$ um den Sondenkern wieder,

$$V_{ii} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \rho(\vec{r}) \frac{3 \cos^2 \theta_i - 1}{r^3} r^2 dr d\Omega \quad (6.2)$$

wie in Abb. 6.4 ist θ_i der Winkel zwischen der der jeweiligen Hauptachse des

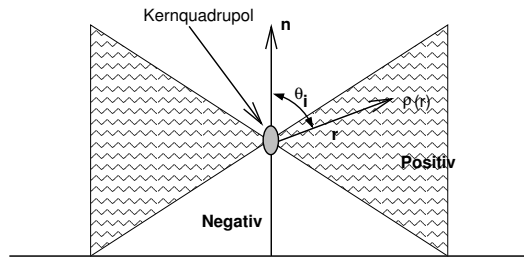


Abbildung 6.4: Der EFG spiegelt die Ladungsverteilung in der Umgebung der Sonde wieder.

EFG und \vec{r} . Die $1/r$ -Abhängigkeit in Gl. (6.2) sorgt für die Beschränkung auf die Umgebung des Sondenkerns. Der Winkelterm in Gl. (6.2) definiert einen Doppelkegel mit einem Öffnungswinkel von $54,7^\circ$ um die Oberflächennormale. Befinden sich die die Bindung vermittelnden Elektronen unterhalb der Sonde, erwartet man einen negativen EFG, wie bei Li auf dichtgepackten Metalloberflächen

[ARNOLDS 1996, FICK 1989]. Sind sie auf gleicher Höhe, die Sonde taucht also gleichsam in die Oberfläche ein, ist der EFG positiv.

Messungen der ^8Li -Relaxationsrate in Abhängigkeit der ^7Li Vorbelegung zusammen mit PES- und Austrittsarbeitsmessungen aus [WEINDEL 2000] legen nahe, daß Li tatsächlich an die Adatome der Si(111)-(7×7)-Oberfläche bindet, wie man es für das monovalente Li erwartet. Studien mit Dichtefunktionaltheorie zur Adsorption verschiedener Adsorbate (K, Mg, Ga, Ge und Si) [CHO und KAXIRAS 1998] auf Si(111)-(7×7)-Oberflächen zeigen, daß insbesondere die Bindung senkrecht nach oben (von der Oberfläche weg) für alle untersuchten Adsorbate energetisch sehr ungünstig ist. Die Autoren führen das auf die geringe Koordination an diesem Platz zurück. Die stabilste Adsorptionskonfiguration laut ihren Berechnungen ist eine *three-fold-hollow-site* ähnliche, mit dem Kaliumatom neben dem Adatom. Dieses Arrangement ist energetisch um 0,83 eV günstiger gegenüber dem *on-top*-Platz. Wenn man dieses Ergebnis auf Li überträgt, erhält man nach Gl. (6.2) einen positiven EFG in Übereinstimmung mit dem Experiment.

6.3 Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die elektronischen Eigenschaften der Si(111)-(7×7)-Oberfläche sowie die Aktivierungsenergie der Diffusion von Lithium auf der Si(111)-(7×7) mittels β -NMR an adsorbiertem ^8Li bei extrem geringen Bedeckungen (10^{-3} ML Li) untersucht.

Die Messung der Relaxationsrate von ^8Li auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche in Abhängigkeit der Temperatur bei festem Magnetfeld von $B=0.8$ T ergab einen im Rahmen der Fehlergrenzen konstanten Wert von $0,3$ /s, von der tiefsten zugänglichen Temperatur von 48 K bis etwa 400 K. Ab 400 K steigt die Relaxationsrate an. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate wird durch eine zur Fermienergie symmetrische Modellzustandsdichte mit einem sehr schmalen, halb gefüllten Band am Fermi-niveau und jeweils einem gefüllten und einem leeren breiteren Band darunter und darüber gut beschrieben. Dieses Modell läßt sich so interpretieren, daß Elektronen, die in den Adatomringen um die *corner holes* auf der Si(111)-(7×7) lokalisiert sind, mit delokalisierten Elektronen aus den Adatomdimeren wechselwirken. Die Zustände an den Ringen sind mit den äußeren Bändern zu identifizieren, das Band an E_F kommt durch den Austausch der Elektronen zwischen Ringen und Dimeren zustande und ist wegen der starken Korrelationen (Lokalisierung) in diesem Austausch sehr schmal. Werden die Korrelationen noch stärker, verschwindet das Band und es findet ein Metall-Isolator-Übergang statt. Die Anpassung der Daten an die Modellzustandsdichte ergibt für die Breite des zentralen Bandes nur $5, 16 \pm 2, 32$ meV. In dieser Interpretation sind die hier vorgestellten Ergebnisse die erste Beobachtung dieses Metall-Isolator-Übergangs auf der Si(111)-(7×7)-Oberfläche [KROHA 2003]. Die Annahme, es handele sich hier um durch Elektronen getriebene Relaxation, auf die sich die Interpretation stützt, wurde durch die gemessene geringe Magnetfeldabhängigkeit bestätigt.

Für 100 K und 280 K wurde die Relaxationsrate als Funktion des Magnetfelds gemessen, um den Einfluß von Diffusion auf die Relaxation des ^8Li -Ensembles in der Messung der Temperaturabhängigkeit zu studieren. Für beide Meßreihen wurde keine signifikante Magnetfeldabhängigkeit festgestellt. Das legt den Schluß nahe, daß unter den vorliegenden Bedingungen diffusive Prozesse nicht wesentlich zur Relaxation beitragen. Aus der Konstanz der Relaxationsrate bis 400 K und ihrer sehr schwach ausgeprägten Magnetfeldabhängigkeit läßt sich die Untergrenze für die Aktivierungsenergie der Diffusion zu $0,5$ eV abschätzen.

Die in Resonanzabsorptions- β -NMR gefundenen Absorptionslinien von ^8Li auf Si(111)-(7×7) sind mit 12 kHz unerwartet breit. Von den aus ex situ wasserstoffterminierten, atomar glatten Si(111)(1×1):H-Oberflächen hervorgegangen Si(111)-(7×7)-Oberflächen erwartet man aufgrund der ererbten Homogenität der Oberfläche schmalere Linien. Dennoch läßt sich aus der Reihenfolge der zu positiver und negativer Ausgangspolarisation des ^8Li -Ensembles gehörenden Absorptionslinien auf der Frequenzachse das Vorzeichen des elektrischen Feldgradienten (EFG) am ^8Li bestimmen. Der gefundene positive EFG legt eine Adsorptionsgeometrie nahe, bei dem das Li „in“ der Oberfläche, das heißt zwischen den vorstehenden Adatomen, sitzt, entgegen der naiven Annahme, die Bindung erfolge *on top* eines Adatoms. Aufgrund

der breiten Frequenzmodulation von 40 kHz, die nötig war, um die Absorptionslinien aufnehmen zu können, kann auch hier leider nicht der Betrag des EFG ermittelt werden, sondern ebenfalls nur eine untere Schranke $V_{zz} > 2,44 \pm 0,55 \cdot 10^{15} \text{ V/cm}^2$.

Die Ergebnisse dieser Arbeit beantworten einige Fragen an die Si(111)-(7×7)-Oberfläche, zugleich werfen sie aber auch neue Fragen auf. Zu den Experimenten zum elektronischen System der Si(111)-(7×7) wäre es interessant, noch andere Si(111)(2n+1×2n+1)-Oberflächen zu untersuchen. Für sie wird ein Metall-Isolator-Übergang vorhergesagt [POU et al. 2000], der von Elektronenkorrelationen getrieben ist. Als ein grobes Maß für die Stärke der Korrelationen kann die Größe der Oberflächeneinheit zelle gelten. Das sehr schmale Band an E_F an der Si(111)-(7×7) zeigt gewissermaßen die Zustandsdichte unmittelbar vor dem Übergang vom Metall zum Isolator.

Trotz der Fülle des Materials zur Adsorption von Alkalimetallen auf Oberflächen und zur Si(111)-(7×7)-Oberfläche ist keine experimentelle Bestimmung der Diffusionsparameter von Li bei kleinen Bedeckungen auf der Si(111)-(7×7) bekannt. Durch eine Erweiterung des Datenmaterials, insbesondere der Magnetfeldabhängigkeit, unter Umständen auch mit kleiner Li-Vorbelegung, sollte ein Wert für die Aktivierungsenergie angegeben werden können.

Zu den erst in den letzten Monaten des Betriebs nach langer Pause und einigen Umbauten wieder aufgenommen Resonanzabsorptions- β -NMR-Experimenten wären noch einige wahrscheinlich eher technische Fragen zu klären, insbesondere, was die Breite der Absorptionslinien und den Hub der Frequenzmodulation betrifft. Eine verbesserte Auflösung beziehungsweise ein Verständnis für einen möglichen physikalischen Hintergrund der Breite der Absorptionslinien erlaubt dann die Bestimmung des Betrags des EFG von Li auf Si(111)-(7×7) bei tiefen Temperaturen, woraufhin er mit Messungen bei hohen Temperaturen [KLEINE 1998] und mit theoretischen Adsorptionsmodellen [CHO und KAXIRAS 1998] verglichen werden kann.

Leider mußte das ^8Li -Experiment am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg zum Ende des Jahres 2002 abgebaut werden. Eine direkte Fortführung der Experimente mit Oberflächen- β -NMR ist nicht möglich. Die am Ende dieser Arbeit noch offenen Fragen müssen daher an anderer Stelle und mit anderen Mitteln angegangen werden.

Anhang A

Temperaturkalibration

Im gewöhnlichen Experimentierbetrieb wurde die Temperatur der Siliziumkristalle indirekt an der Seite der Probenträgerplatte des Halters gemessen. Das hatte folgende Gründe: Zum einen ist mit einem schleusbaren Halter eine direkte Messung schwer zu realisieren, der Hauptgrund aber ist, daß auf Silizium-(111)-Oberflächen durch Nickel eine unerwünschte irreversible $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ -Rekonstruktion induziert wird. Die nickelhaltigen Thermoelementdrähte sollten also die Probe nicht berühren. Die obige Temperaturkalibration wurde so aufgenommen, daß direkt auf die Proben-

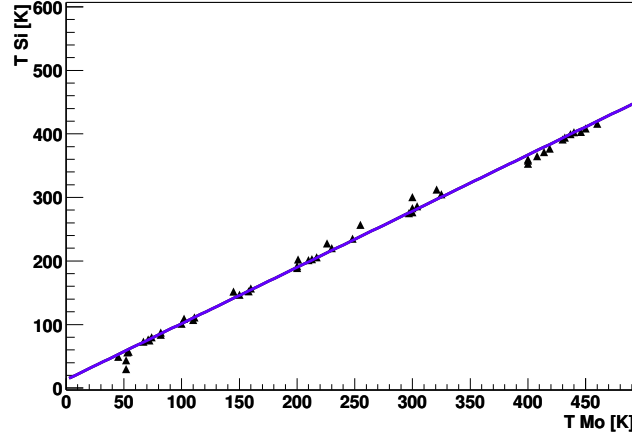


Abbildung A.1: Temperaturkalibration Temperatur Mo-Platte gegen Temperatur Si

oberfläche mit Indium ein Thermoelement geklebt wurde, dessen Temperatur (T_{Si}) mit der der Mo-Platte (T_{Mo}) verglichen wurde. Im Bereich, der für diese Arbeit relevant ist, sind die beiden Temperaturen, mit einem Versatz, zueinander proportional. Eine Geradenanpassung ergibt:

$$T_{Si} = (13,093 \pm 1,418) K + (0,884 \pm 5.16 \times 10^{-3}) T_{Mo} \quad (A.1)$$

Die Temperaturangaben in dieser Arbeit sind nach Gl. (A.1) beziehungsweise Abb. A.1 korrigiert. Der Fehler in der Temperatur wird durch die Unsicherheit von T_{Mo} bestimmt, sie beträgt etwa 5 K.

Anhang B

Kernpinrelaxationsmessungen auf Siliziumoxid und in Wasser

Dieser Abschnitt soll einzelne Experimente aufnehmen, die nicht in engerem Zusammenhang mit der elektronischen Struktur der Si(111)-(7×7) stehen, und ihre Ergebnisse auflisten.

B.1 Siliziumoxyd

In der Strahlzeit im Februar 2002 wurden Relaxationsraten an ^8Li , adsorbiert auf dem thermischen Oxid, mit dem das Silizium ab Werk bedeckt ist, gemessen. Bevor die Probe eingeschleust wurde, wurde sie mit Wasser, Aceton, Wasser, Methanol und Wasser gespült (wie Standardpräparation). Im UHV wurde sie noch kurz auf ca. 1100 K geheizt.

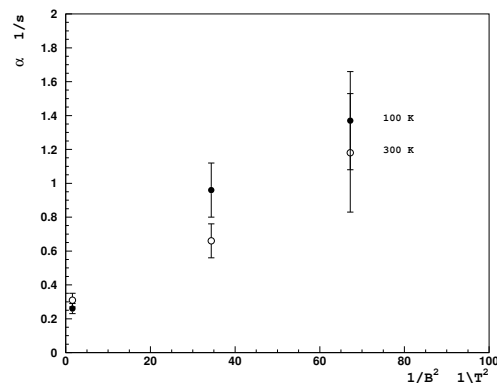


Abbildung B.1: Relaxationsraten aufgenommen auf einem Kristall, der noch mit thermischem Oxid bedeckt war.

B.2 Wasser

Im Zusammenhang mit einem Projekt von Heinz Jänsch zur Untersuchung des pharmakologischen Nutzens von polarisiertem Lithium bei der funktionellen Bildgebung im Gehirn, wurde die Relaxationszeit von ^8Li in Wasser gemessen.

Mit einem Leckventil wurde bei geschlossenen Ionengetterpumpen ein Wasserdampfdruck von 10^{-6} torr eingestellt. Das fortwährend auf der kalten Oberfläche festfrierende Wasser begrub die ^8Li Atome. So wurde die Relaxationszeit T_1 von ^8Li in Wasser zu 8,3423 s bestimmt.

Anhang C

Tabellarische Auflistung der Messergebnisse

Alle Meßpunkte auf der Si(111)-(7×7) sind hier aufgelistet. Der Name bezeichnet den *Addrn* zum Punkt mit der entsprechenden Temperatur, Magnetfeld und Strahlzeit; „super“ bezeichnet dabei eine Zusammenfassung mehrerer Strahlzeiten. Die Strahlzeiten November 2000 und April 2001 konnten wegen technischer Probleme nicht zur Auswertung herangezogen werden. Die Werte sind wie von den Auswerteroutinen ausgegeben angegeben.

Name	α	$\Delta\alpha$	$P_z(0)$	$\Delta P_z(0)$	ϵ	Zähler
40k8000gfeb01.add	0.264429	0.021038	27.399911	0.674476	5.615799	1515928
50k8000gfeb01.add	0.246756	0.022713	25.947540	0.697445	5.432856	1417162
70k8000gfeb01.add	0.369600	0.033818	25.036081	0.880577	4.600071	1107811
100k8000gsuper.add	0.295500	0.007152	31.656213	0.255017	6.280596	11396602
150k8000gsuper.add	0.327985	0.013488	25.472868	0.373783	4.877718	5773020
200k8000gsuper.add	0.315940	0.016490	21.935550	0.397094	4.261701	4972178
295k8000kfeb01.add	0.364741	0.042558	23.313576	1.047688	4.295256	749918
300k8000gsuper.add	0.320671	0.020530	27.656579	0.622491	5.343462	1996471
320k8000gsuper.add	0.450521	0.020708	21.443419	0.424164	3.641823	5737088
350k8000gfeb01.add	0.420704	0.120784	13.764215	1.687409	2.364593	341752
400k8000gsuper.add	0.413603	0.034469	21.771705	0.745714	3.823039	1739166
450k8000gsuper.add	0.614148	0.039711	18.841633	0.621299	2.754931	3549606
600k8000gmay02.add	0.452146	0.049609	23.265389	1.123844	3.917481	747644
800k8000gmay02.add	0.527355	0.054827	26.659334	1.315362	4.196002	652901

Tabelle C.1: Temperaturabhängigkeit

T	α	$\Delta\alpha$
48.5	0.264429	0.021038
57.3	0.246756	0.022713
76	0.369600	0.033818
101.5	0.295500	0.007152
145.7	0.327985	0.013488
190	0.315940	0.016490
274	0.364741	0.042558
278.3	0.320671	0.020530
296	0.450521	0.020708
322.6	0.420704	0.120784
366.8	0.413603	0.034469
411.6	0.614148	0.039711
500	0.452146	0.049609
570	0.527355	0.054827
ab	hier	Weindel
107.0000	0.23519380	0.01436209
161.0000	0.27252549	0.18645880
217.0000	0.18181591	0.12247170
317.0000	0.27557221	0.03165966
452.0000	0.62561810	0.09279731
515.0000	0.95104039	0.27946070
578.0000	1.00955701	0.24171220
642.0000	2.00479388	0.30003890
761.0000	2.64451289	0.28681469
910.0000	3.81185198	0.85323793

Tabelle C.2: Datenpunkte zu Abb. 5.1 und Abb. 5.7. Die Temperatur ist korrigiert. Ab 107 K aus [WEINDEL 2000]

Name	α	$\Delta\alpha$	$P_z(0)$	$\Delta P_z(0)$	ϵ	Zähler
100k222gapr01.add	0.881340	0.151556	12.172805	1.304488	1.395607	1099281
100k316gapr01.add	0.479111	0.094936	9.833232	0.888330	1.614481	1255166
100k447gapr01.add	0.424171	0.074803	15.556487	1.138492	2.702834	770708
100k632gapr01.add	0.860542	0.232687	9.030503	1.506080	1.061549	804136
100k650goct02.add	0.496361	0.053172	26.166646	1.271171	4.250825	703564
100k707gnov02.add	0.479715	0.064314	18.620939	1.098118	3.087962	957335
100k816gnov02.add	0.369086	0.044438	29.174269	1.349638	5.359172	470423
100k1000gapr01.add	0.335712	0.052578	15.449342	0.878895	2.933088	1046805
100k1000gjan02.add	0.385064	0.059480	26.374327	1.594810	4.767456	358498
100k1000gnov02.add	0.322804	0.043461	19.069985	0.911587	3.670756	920550
100k1000gsuper.add	0.342166	0.035092	21.132752	0.795251	3.989470	1279048
ohne april ↑	mit april ↓					
100k1000gsuper.add	0.331201	0.028574	18.847483	0.584655	3.598647	2325853
100k1220gfeb02.add	0.695036	0.076355	17.880277	1.066019	2.440337	1387712
100k1220gjan02.add	1.016417	0.101921	26.279235	1.697886	2.812036	922976
100k1220gsuper.add	0.826199	0.061837	21.036686	0.925273	2.588747	2310688
100k1706gjan02.add	0.416733	0.045768	32.150322	1.447179	5.640568	463352
100k8000gsuper.add	0.295500	0.007152	31.656213	0.255017	6.280596	11396602
200k222gapr01.add	0.480729	0.108436	8.830527	0.885856	1.456753	1436378
200k316gapr01.add	0.325636	0.142011	7.312388	1.137895	1.406317	597575
200k447gapr01.add	0.367879	0.135769	7.503466	1.111784	1.368599	588450
200k1000gapr01.add	0.418533	0.141083	10.867849	1.566396	1.880795	342942
200k1000gnov02.add	0.197342	0.034239	11.890810	0.509975	2.630955	2448879
200k1220gnov02.add	0.254445	0.052594	12.085599	0.755276	2.506239	1174013
200k8000gdec00.add	0.352161	0.020006	26.081863	0.549713	4.881770	2806642
200k8000gfeb01.add	0.254452	0.028540	16.658084	0.561700	3.455654	2165536
200k8000gsuper.add	0.315940	0.016490	21.935550	0.397094	4.261701	4972178
300k222gapr01.add	0.551048	0.107303	14.595711	1.370410	2.247529	655191
300k316gapr01.add	0.863275	0.208464	10.151786	1.486554	1.200648	900718
300k447gapr01.add	0.793650	0.199925	8.256883	1.207442	1.035755	1251869
300k650goct02.add	0.419527	0.062404	23.892933	1.459565	4.175406	470992
300k707gnov02.add	0.346270	0.040499	17.923872	0.769157	3.374227	1428955
300k816gnov02.add	0.362559	0.049687	21.784944	1.115942	4.041254	734467

Tabelle C.3: Relaxationsrate $\alpha(T, B)$

Name	α	$\Delta\alpha$	$P_z(0)$	$\Delta P_z(0)$	ϵ	Zähler
300k1000gapr01.add	0.339983	0.075663	11.195208	0.907731	2.119752	1000752
300k1000gjan02.add	0.273590	0.034387	22.350323	0.879460	4.545425	952308
300k1000gsuper.add	0.294064	0.033522	16.650495	0.625535	3.311726	1953060
300k1220gfeb02.add	0.518944	0.041431	24.501812	0.916163	3.892052	1355294
300k1220gjan02.add	0.383353	0.034652	28.664709	1.022815	5.187487	825939
300k1220gsuper.add	0.455525	0.027231	25.981887	0.677763	4.381914	2181233
300k1706gjan02.add	0.326764	0.038141	28.320110	1.161261	5.442217	612367
300k8000gfeb02.add	0.354811	0.026565	26.443447	0.741672	4.933166	1508972
300k8000gjan02.add	0.247738	0.030850	31.655576	1.166037	6.608216	487499
300k8000gsuper.add	0.320671	0.020530	27.656579	0.622491	5.343462	1996471
400k222gapr01.add	0.886014	0.205470	11.779255	1.701885	1.374372	660189
400k316gapr01.add	0.670884	0.153774	8.929039	1.123171	1.223081	1062179
400k447gapr01.add	0.717752	0.245707	9.462059	1.787692	1.255186	514220
400k1000gapr01.add	0.511552	0.117996	11.727313	1.243941	1.880306	774952
400k1000gnov02.add	0.393344	0.043360	23.978073	1.049958	4.299787	837262
400k1220gnov02.add	0.255278	0.060888	11.554001	0.828110	2.391983	1021192
400k8000gdec00.add	0.377506	0.038558	20.199871	0.807530	3.670141	1357801
400k8000gjan02.add	0.542853	0.075835	27.864540	1.835432	4.366825	381365
400k8000gsuper.add	0.413603	0.034469	21.771705	0.745714	3.823039	1739166
H130k8000gdec00.add wasserstoffterminiert	0.237210	0.033660	19.387208	0.783326	4.095555	1121147

Tabelle C.4: Relaxationsrate $\alpha(T, B)$

Anhang D

Veröffentlichungsliste

JÄNSCH, H. J., G. KIRCHNER, O. KÜHLERT, M. LISOWSKI, J. J. PAGGEL, R. PLATZER, R. SCHILLINGER, H. TILSNER, C. WEINDEL, H. WINNEFELD und D. FICK (2000). *A UHV compatible source for a highly polarized thermal atomic beam of radioactive ^8Li* . Nucl. Instrum. Meth. B, 171:537–550.

WEINDEL, C., M. CZANTA, H. J. JÄNSCH, G. KIRCHNER, H. KLEINE, J. PAGGEL, J. ROTH, R. SCHILLINGER, H. WINNEFELD und D. FICK (2004). *The Li induced metal-semiconductor transitions on the $\text{Si}(111)-(7\times 7)$ surface: A $\Delta\phi$, UPS and NMR study*.

WINNEFELD, H., M. CZANTA, G. FAHSOLD, H. J. JÄNSCH, G. KIRCHNER, W. MANNSTADT, J. J. PAGGEL, R. PLATZER, R. SCHILLINGER, R. VEITH, C. WEINDEL und D. FICK (2002). *Electron localization in (7×7) reconstructed and hydrogen-covered $\text{Si}(111)$ surfaces as seen by NMR on adsorbed Li*. Phys. Rev. B, 65:195319.

ZUBKOV, T., G. A. MORGAN JR., J. T. JATES JR., O. KÜKERT, M. LISOWSKI, R. SCHILLINGER, D. FICK und H. J. JÄNSCH (2003). *The effect on atomic steps on adsorption and desorption of CO on $\text{Ru}(109)$* . Surf. Sci.

Literaturverzeichnis

- [ABRAGAM 1961] ABRAGAM, A. (1961). *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford University Press, Oxford.
- [ALONSO et al. 1990] ALONSO, M., R. CIMINO und K. HORN (1990). *Surface Photovoltage Effects in Photoemission from Metal-GaP(110) Interfaces: Importance for Band-Bending Evaluation*. Phys. Rev. Lett., 64:1947–1950.
- [ANDERSON 1961] ANDERSON, P. W. (1961). *Localized Magnetic States in Metals*. Phys.Rev, 124:41.
- [ARNOLDS 1996] ARNOLDS, H. (1996). *Fourier-Transform NMR an $^6\text{Li}/\text{Ru}(001)$ – Einführung einer neuen Methode für die Oberflächenphysik und Experimente zur transversalen Kernspinrelaxation*. Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg.
- [BICKERT et al. 1991] BICKERT, M., W. WIDDRA und D. FICK (1991). *Difference in the adsorption of Li and Na on clean and oxygen covered hot W- surfaces*. Surf. Sci., 251/252:931.
- [BLASE et al. 1994] BLASE, X., X. ZHU und S. G. LOUIE (1994). *Self-energy effects on the surface-state energies of H-Si(111)1×1*. Phys. Rev. B, 49:4973–4877.
- [BLOEMBERGEN et al. 1948] BLOEMBERGEN, N., E. M. PURCELL und R. V. POUND (1948). *Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption*. Phys. Rev., 73:679–712.
- [BROMMER et al. 1994] BROMMER, K. D., M. GALVÁN, J. A. DAL PINO und J. D. JOANNOPOULOS (1994). *Theory of adsorption of atoms and molecules on Si(111)-87×7*. Surf. Sci., 314:57–70.
- [C.BROMBERGER 2003] C.BROMBERGER (2003). *Untersuchung der elektronischen Struktur der Si(111)-(3×1)-Rekonstruktion mittels Photoemission und $^8\text{Li}-\beta$ -NMR*. Doktorarbeit, Philipps Universität Marburg.
- [CHAMBERS 1992] CHAMBERS, R. G. (1992). *Electrons in Metals and Semiconductors*. Chapman and Hall.
- [CHO und KAXIRAS 1998] CHO, K. und E. KAXIRAS (1998). *Diffusion of adsorbate atoms on the reconstructed Si(111) surface*. Surf. Sci., 396:L261–L266.

- [CZANTA 1997] CZANTA, M. (1997). *Naßchemische Präparation und UHV-Charakterisierung von Si(111)-(1×1):H-Oberflächen*. Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [DELLEMAN 1998] DELLEMAN, G. (1998). *Ausbau eines β -NMR-Spektrometers zur Messung an ^8Li adsorbiert auf Festkörperoberflächen*. Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg.
- [DEMUTH et al. 1983] DEMUTH, J. E., B. N. J. PERSSON und A. J. SCHELL-SOROKIN (1983). *Temperature-Dependent Surface States and Transitions of Si(111)-7×7*. Phys. Rev. Lett., 51:2214–2217.
- [DUMAS et al. 1990] DUMAS, P., Y. J. CHABAL und G. S. HIGASHI (1990). *Coupling of an adsorbate vibration to a substrate surface phonon: H on Si(111)*. Phys. Rev. Lett., 65:1124–1127.
- [ECKHARDT et al. 1996] ECKHARDT, M., J. CHROST und D. FICK (1996). *Adsorption of Li on Si(111) influenced by the phase transition (7×7)↔(1×1)*. Surf. Sci., 366:275–284.
- [FICK 1989] FICK, D. (1989). *Surface Physics with Nuclear Probes*. Appl. Phys. A, 49:343–350.
- [FLORES et al. 1999] FLORES, F., J. ORTEGA und R. PÉREZ (1999). *Many-Body effects and the Metal-insulator transition at Semiconductor Surfaces and interfaces*. Surf. Rev. Lett.
- [DE GROOT et al. 1965] GROOT, S. R. DE, H. A. TOLHOEK und W. J. HUISKAMP (1965). In: SIEGBAHN, K. G., Hrsg.: *Alpha, Beta and Gamma Ray Spectroscopy*. North-Holland, Amsterdam.
- [HAMERS et al. 1986] HAMERS, R. J., R. M. TROMP und J. E. DEMUTH (1986). *Surface Electronic Structure of Si(111)-(7×7) Resolved in Real Space*. Phys. Rev. Lett., 56:1972–1975.
- [HANNA 1966] HANNA, R. C. (1966). *Proc. Int. Semp. on Polarization of Nucleus*. Birkhäuser, Basel-Stuttgart.
- [HEWSON 1993] HEWSON, A. C. (1993). *The Kondo Problem to Heavy Fermions*. Cambridge University Press.
- [HIGASHI et al. 1990] HIGASHI, G. S., Y. J. CHABAL, G. W. TRUCKS und K. RAGHAVACHARI (1990). *Ideal hydrogen termination of the Si(111) surface*. Appl. Phys. Lett., 56:656–658.
- [HUBBARD 1964] HUBBARD, J. (1964). *Electron correlations in narrow energy bands III. An improved solution*. Proc. Roy. Soc.

- [HUPALO et al. 2003] HUPALO, M., C. Z. WANG, B. J. MIN, K. M. HO und M. C. TRINGIDES (2003). *Electronic structure of stepped Si(111)(7×7): Theory and experiment*. Phys. Rev. B.
- [IBACH und LÜTH 1999] IBACH, H. und H. LÜTH (1999). *Festkörperphysik*. Springer Verlag, Berlin.
- [JÄNSCH 2000] JÄNSCH, H. J. (2000). *Study of Li Diffusion on Metal and Semiconductor Surfaces via NQI*. Z. Naturforsch., 55 a:15–20.
- [JÄNSCH et al. 2001] JÄNSCH, H. J., C. POLENZ, C. BROMBERGER, M. DETJE, H. D. EBINGER, B. POLIVKA, W. PREYSS, R. VEITH und D. FICK (2001). *The interaction of CO and Li at a Ru(001) surface – a thermal desorption study*. Surf. Sci., to be published.
- [KIM et al. 2002] KIM, E. H., Y. B. KIM und C. KALLIN (2002). *Pseudogap Kondo Physics from Charge Fluctuations in a Quantum Dot*. cond-mat.
- [KIRCHNER 1999] KIRCHNER, G. (1999). *Kernspinrelaxationsexperimente an lithiumvorbelegten Ru(001)-Oberflächen – Entwicklung einer neuen Ultrahochvakuum-Atomstrahlquelle zur Produktion von kernspinpolarisiertem ^8Li* . Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg.
- [KLEINE 1998] KLEINE, H. (1998). *Kernspinresonanz und Kernspinrelaxation an Li, adsorbiert auf Si(111): Die Phasenübergänge $7\times 7 \leftrightarrow "1\times 1"$ und $7\times 7 \leftrightarrow 3\times 1$ –Li und die $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ -B Rekonstruktion*. Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg.
- [KO und CHANG 1997] KO, Y.-J. und K. J. CHANG (1997). *Atomic and electronic structure of Li-dasorbed Si(001) surfaces*. Phys Rev B.
- [KOCH et al. 1986] KOCH, E., B. HORN und D. FICK (1986). *Nuclear magnetic resonance (NMR) studies on alkali-metal atoms adsorbed on a W(110) surface*. Surf. Sci., 173:639.
- [KONDO 1964] KONDO, J. (1964). Prog. Theor. Phys.
- [KROHA 2003] KROHA, HANS (2003). *Persönliche Mitteilung*.
- [KÜHLERT 2003] KÜHLERT, O. (2003). *β -NMR Experimente an adsorbiertem ^8Li unter Verwendung einer Linux basierten Echtzeit-Datenaufnahmesystems*. Doktorarbeit, Philipps-Universität Marburg.
- [LO et al. 1997] LO, R.L., I. HWANG, M. HO und T. T. TSONG (1997). *Diffusion of single hydrogen atoms on Si(111)-(7×7) surface*. Phys. Rev. B, 80(25):5584.
- [LOSIO et al. 2000] LOSIO, R., K. N. ALTMANN und F. J. HIMPSEL (2000). *Fermi Surface of Si(111)7×7*. Phys. Rev. B, 61:10845–10853.
- [MAHAN 1996] MAHAN, G. D. (1996). *Many particle physics*. Kluwer/Plenum.

- [METZ 1991] METZ, MATTHIAS (1991). *Entwicklung eines Oberflächenkühlsystems und einer rechnergestützten Temperaturregelung*. Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg.
- [MÖNCH 1993] MÖNCH, W. (1993). *Semiconductor Surfaces and Interfaces*. Springer-Verlag, Berlin.
- [NIWANO et al. 1999] NIWANO, M., M. TERASHI und J. KUGE (1999). *Hydrogen adsorption and desorption on Si(100) and Si(111) surfaces investigated by in situ surface infrared spectroscopy*. Surface Science, 420:6–16.
- [NYGÅ et al. 2000] NYGÅ, J., D. H. COBDEN und P. E. LINDELOF (2000). *Kondo physics in carbon nanotubes*. Nature.
- [ORTEGA et al. 1998] ORTEGA, J., F. FLORES und A. L. YEYATI (1998). *Electron correlation effects in the Si(111)-7×7 surface*. Phys. Rev. B, 58:4584–4588.
- [PERSSON und DEMUTH 1984] PERSSON, B. N. J. und J. E. DEMUTH (1984). *Inelastic scattering of slow electrons from Si(111) surfaces*. Phys. Rev. B, 30:5986.
- [PIETSCH 1992] PIETSCH, G. J. (1992). *Struktur und Chemie technologischer Silicium-Oberflächen*. VDI-Verlag, Düsseldorf.
- [PIETSCH et al. 1994] PIETSCH, G. J., G. S. HIGASHI und Y. J. CHABAL (1994). *Chemomechanical polishing of silicon: Surface termination and mechanism of removal*. Appl. Phys. Lett., 64:3115.
- [POU et al. 2000] POU, P., R. PÉREZ, F. FLORES, A. L. YEYATI, A. MARTIN-RODERO, F. G.-V. J.M. BLANCO und J. ORTEGA (2000). *Local-density approach and quasiparticle levels for generalized Hubbard Hamiltonians*. Phys. Rev. B.
- [PREYSS 1994] PREYSS, W. (1994). *Kernspinrelaxationsmessungen an ^8Li , adsorbiert auf einer sauberen und sauerstoffbelegten Ru(001)-Oberfläche*. Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg.
- [QIAN und CHADI 1987] QIAN, G.-X. und D. J. CHADI (1987). *Si(111)-7×7 surface: Energy-minimization calculation for the dimer- adatom-stacking-fault model*. Phys. Rev. B, 35:1288–1293.
- [SALE et al. 1990] SALE, K. E., T.-F. WANG, R. N. BOYD, G. J. MATHEWS, D. W. HEIKKINEN, M. L. ROBERTS, M. S. ISLAM und P. B. CORN (1990). *Measurement of the half-life of ^8Li* . Phys. Rev. C, 41:2418.
- [SCHATZ und WEIDINGER 1996] SCHATZ, G. und A. WEIDINGER (1996). *Nuclear Condensed Matter Physics*. Wiley, Chichester. Normierung der t_{kq} seit Urzeiten zitiert.
- [SCHERZ 1999] SCHERZ, UDO (1999). *Quantenmechanik*. Teubner.

- [SCHILLINGER 1999] SCHILLINGER, R. (1999). *Die Adsorption von Lithium auf der wasserstoffterminierten Si(111)(1×1)-Oberfläche*. Diplomarbeit, Philipps-Universität, Marburg.
- [SCHLIER und FARNSWORTH 1959] SCHLIER, R. E. und H. E. FARNSWORTH (1959). J. Chem. Phys., 30:917.
- [SUTTER et al. 2003] SUTTER, P., P. ZAHL und J. BERNHARD (2003). *Energy-filtered scanning tunneling microscopy using a semiconductor tip*. Phys. Rev. Lett.
- [TAKAYANAGI et al. 1985] TAKAYANAGI, K., Y. TANISHIRO, S. TAKAHASHI und M. TAKAHASHI (1985). *Structure analysis of Si(111)-7×7 reconstructed surface by transmission electron diffraction*. Surf. Sci., 164:367–392.
- [TROMP et al. 1986] TROMP, R. M., R. J. HAMERS und J. E. DEMUTH (1986). *Atomic and electronic contributions to Si(111)(7×7) scanning-tunneling-microscopy images*. Science, 234:304.
- [UHRBERG et al. 1998] UHRBERG, R. I. G., T. KAURILA und Y.-C. CHAO (1998). *Low-temperature photoemission study of the Surface electronic structure of Si(111)7×7*. Phys. Rev. B.
- [WATANABE et al. 1999] WATANABE, A., M. NAITOH und S. NISHIGAKI (1999). *Local charge redistribution at potassium adsorption on the Si(111)7x7 surface: a scanning tunneling microscopy study*. App. Surf. Sci.
- [WEINDEL 2000] WEINDEL, C. (2000). *Kernspirelaxationsmessungen zur Lithiumadsorption auf naßchemisch präparierten und (7×7)-rekonstruierten Si(111)-Oberflächen*. Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg, 2000.
- [WEINDEL et al. 2004] WEINDEL, C., M. CZANTA, H. J. JÄNSCH, G. KIRCHNER, J. PAGGEL, H. WINNEFELD und D. FICK (2004). *The electronic properties of adsorbed Li on hydrogen terminated Si(111)-(7×7):H surfaces*. to be published, 2004.
- [WIDDRA 1991] WIDDRA, W. (1991). *Entwicklung einer Apparatur für Oberflächenuntersuchungen mit dem kernspinpolarisierten radioaktiven Isotop ^8Li* . Doktorarbeit, Philipps-Universität, Marburg.
- [WIDDRA et al. 1995] WIDDRA, W., M. DETJE, H. EBINGER, H. J. JÄNSCH, W. PREYSS, H. REICH, R. VEITH, D. FICK, M. RÖCKELEIN und H.-G. VÖLK (1995). *β -NMR on single-crystal surfaces: Method*. Rev. Sci. Instrum., 66:2465–2475.
- [WINNEFELD 2000] WINNEFELD, H. (2000). *β -NMR an $^8\text{Lithium}$ adsorbiert auf Silizium(111)7×7 und den naßchemisch sowie in situ-präparierten wasserstoffterminierten Oberflächen*. Doktorarbeit, Philipps-Universität. electronic version: <http://archiv.ub.uni-marburg.de/diss/z2001/0076>.

- [WINNEFELD et al. 2002] WINNEFELD, H., M. CZANTA, G. FAHSOLD, H. J. JÄNSCH, G. KIRCHNER, W. MANNSTADT, J. J. PAGGEL, R. PLATZER, R. SCHILLINGER, R. VEITH, C. WEINDEL und D. FICK (2002). *Electron localization in (7×7) reconstructed and hydrogen-covered Si(111) surfaces as seen by NMR on adsorbed Li*. Phys. Rev. B, 65:195319.
- [ZIMAN 1972] ZIMAN, J. M. (1972). *Principles of the theory of solids*. University Press, Cambridge.

Danksagung

Hier möchte ich allen meinen Dank aussprechen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

meinem Doktorvater Prof. D. Fick für die intensive und geduldige Betreuung.

H. J. Jänsch und R. Platzter für die Antworten auf viele Fragen und die Unterstützung bei technischen Problemen.

den anderen beiden „Heidelbergern“: C. Bromberger und O. Köhlert für die vielen erfolgreichen aber auch wechselvollen Stunden Strahlzeit, die wir zusammen erlebt haben.

den anderen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Oberflächenphysik: I. Dippel, P. Gerhard, M. Koch, M. Lisowski, H. Löser, W. Mannstadt, R. Platzter, C. Weindel, H. Winnefeld für Anregungen und Diskussion.

dem Europäischen Graduierten Kolleg „Electron – Electron Interactions in Solids“ und besonders den Professoren P. Thomas und F. Gebhard.

Herrn Prof. Schwalm für die Gastfreundschaft am Max-Planck-Institut für Kernphysik in Heidelberg. Der Beschleunigermannschaft und den Werkstätten des MPI für die gute Zusammenarbeit.

meiner Familie und meiner Frau für den ständigen Rückhalt.

Erlärung:

Ich versichere, daß ich meine Dissertation: *NMR-Experimente zur elektronischen Struktur der Si(111)-(7×7)-Oberfläche* selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

Die Dissertation wurde in der jetzigen Form noch bei keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

Persönliche Daten:	
Name:	Richard Schillinger
Geburtsdatum /- ort:	06.01.1972 Mannheim
Schulbildung:	<p>1978 -1982 Besuch der Grundschule in Mannheim Wallstadt und nach Umzug in Mannheim Feudenheim</p> <p>1982 -1988 Besuch der Feudenheimrealschule mit Abschluß der Mittleren Reife</p> <p>1988 -1991 Wechsel zum Technischen Gymnasium der Carl-Benz-Schule Mannheim, Schwerpunkt der Schule ist Maschinenbau und Elektrotechnik. Abschluß mit allgemeiner Hochschulreife.</p>
Studium:	<p>1993 Beginn des Physikstudiums an der Ruprecht Karls Universität Heidelberg.</p> <p>1995 Vordiplom</p> <p>1996 Auslandssemester in Rahmen des EU Erasmus-programms an der Technischen Universität Eindhoven.</p> <p>04.1999 Diplomprüfungen</p> <p>06.1999 - 07.2000 Diplomarbeit zur Lithiumadsorption auf wasserstoffterminierten Siliziumoberflächen.</p> <p>09.2000 - 10.2003 Promotion in der Gruppe Oberflächenphysik von Herrn Prof. Dr. D. Fick an der Philipps Universität Marburg. wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Gruppe Oberflächenphysik.</p> <p>01.04.2002 Aufnahme in das europäische Graduiertenkolleg: Electron-Electron Interactions in Solids.</p>

Heidelberg, den 16. Dezember 2003

Richard Schillinger